

**TRI(*tert*-BUTYL)SILYLPENTELIDE DER
ERDALKALIMETALLE, DES ZINNS UND DES
INDIUMS**

MATHIAS KROFTA

2001

DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
DER FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND PHARMAZIE
DER LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN

**TRI(*tert*-BUTYL)SILYLPENTELIDE DER
ERDALKALIMETALLE, DES ZINNS UND DES INDIUMS**

MATHIAS KROFTA

AUS

MÜNCHEN

2001

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. Matthias Westerhausen betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 26. April 2001

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Matthias Westerhausen', with a stylized, flowing script.

Die Dissertation wurde eingereicht am 26. April 2001

1. Gutachter: Prof. Dr. Matthias Westerhausen
2. Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Heinrich Nöth

Mündliche Prüfung am 28. Mai 2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1998 bis April 2001 am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Anleitung von Prof. Dr. Matthias Westerhausen angefertigt. Ihm gilt mein herzlicher Dank für die hervorragende Betreuung, seine jederzeit erwiesene außergewöhnliche Hilfsbereitschaft, seine wertvollen Anregungen, die vielen fruchtbaren Diskussionen sowie für die mir gewährte Forschungsfreiheit.

Meinen Laborkollegen und -nachbarn Dr. Christin Birg, Dr. Thomas Blank, Dipl.-Chem. Tobias Bollwein, Dr. Matthias Digeser, Dipl.-Chem. Christian Gückel, Dipl.-Chem. Roland König, Dr. Niko Makropoulos, Dr. Wolfgang Niedermayer, Dipl.-Chem. Stefan Schneiderbauer und Dipl.-Chem. Sabine Weinrich danke ich für das einzigartige Arbeitsklima. Bei meinem Forschungspraktikanten Thomas Hoffmann bedanke ich mich für seinen exzellenten Einsatz. Unseren neuen Diplomanden Catarina Cova, Alexander Kalisch und Manfred Ossberger wünsche ich für ihre weitere Forschung viel Erfolg. In angenehmer Erinnerung werden mir auch unsere zahlreichen und geselligen Arbeitskreisausflüge, das schmackhafte, alljährliche „Thanksgiving“-Essen (Vielen Dank, Tammy), die legendären Niedermayer-Hütt’n- und Dia-Abende sowie das „Café Wiberg/Westerhausen“ bleiben. Nicht zu vergessen danke ich natürlich den „kreativen Programmierern“ und unermüdlichen Anwendern der Software „Quake“ und „Unreal“, ohne denen Laborpausen schier endlos lang geworden wären.

Für die durchgeführten Einkristallstrukturanalysen und Auswertung der Diffraktometerdatensätze möchte ich mich bei Prof. Dr. Dr. h.c. mult. H. Nöth und seinen Mitarbeitern Dr. J. Knizek, Dr. W. Ponikwar, Dr. T. Seifert und Dipl.-Chem. M. Warchhold und im gleichen Maße bei Prof. Dr. P. Klüfers und seinen Mitarbeitern Dipl.-Chem. G. Kramer, Dr. P. Mayer, Dr. H. Piotrowski und Dipl.-Chem. M. Vogt sowie PD Dr. A. Pfitzner und Dipl. Chem. S. Schneiderbauer herzlich bedanken.

Ferner gilt mein Dank P. Mayer, Dr. habil. K. Karaghiosoff, Dr. B. Krumm, Dr. N. Makropoulos und Dr. C. Birg für die Messung zahlreicher NMR-Spektren sowie den Mitarbeitern der verschiedenen technischen Werkstätten und Analytik-Abteilungen für ihren Einsatz und die gute Zusammenarbeit.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, Sylvia und meinem Freundeskreis, ohne die diese Arbeit nie zustande gekommen wäre.

Liste der Abkürzungen

°C	Grad Celsius
Δ	Wärmezufuhr
δ	chemische Verschiebung
ρ	Dichte
μ	Absorptionskoeffizient
ν	Wellenzahl [cm^{-1}]
Ausb.	Ausbeute
ber.	berechnet
Bu	Butyl
Cp^*	Pentamethylcyclopentadienyl
b	breit
d	Dublett [NMR], Tag(e)
DME	1,2-Dimethoxyethan
g	Gramm
gef.	gefunden
h	Stunde(n)
HV	Hochvakuum
Hz	Herz
IR	Infrarotspektroskopie
^iPr	Isopropyl
J	Kopplungskonstante
K	Kelvin
m	Multiplett [NMR], mittel [IR]
max.	maximal
min	Minute(n)
min.	minimal
ml	Milliliter
mmol	Millimol
Me	Methyl
Mes	Mesityl
n.b.	nicht bestimmbar

nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ph	Phenyl
pm	Picometer
ppm	parts per million
q	Quartett
RT	Zimmertemperatur
s	Singulett [NMR], stark [IR]
sh	Schulter
Sdp.	Siedepunkt
Schmp.	Schmelzpunkt
n-Bu	n-Butyl
^t Bu	1,1-Dimethylethyl
T	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
TBME	<i>tert</i> -Butylmethylether
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
v	sehr
V	Volumen
w	schwach
Z	Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle
Zers.	Zersetzung

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	1
II. Gang der Untersuchungen	5
1. Tri(alkyl)silylpentelane.....	5
1.1. Übersicht	5
1.2. Di(<i>tert</i> -butyl)phenylsilylphosphan	8
1.3. Tri(<i>tert</i> -butyl)silylarsan	12
1.4. Lithiierung des Tri(<i>tert</i> -butyl)silylarsans	14
2. Tri(<i>tert</i> -butyl)silylpentelide der Erdalkalimetalle.....	22
2.1. Übersicht	22
2.2. Darstellung	29
2.3. Spektroskopische Charakterisierung	32
2.4. Molekülstruktur von Tetrakis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)bis[barium-bis(trimethylsilyl)amid-tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanid] 10	38
2.5. Molekülstruktur von Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)tricalcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]-tetrakis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanid] 17	40
3. Tri(<i>tert</i> -butyl)silylpentelide/-penteldiide der Erdalkalimetalle mit Käfigstrukturen des Typs M_nE_{n+1}	43
3.1. Übersicht	43
3.2. Darstellung	45
3.3. Spektroskopische Charakterisierung	53
3.4. Molekülstruktur von Tetramagnesium-tetrakis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanid]-bis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid] 18	58
3.5. Molekülstrukturen der Erdalkalimetall-Phosphanid-/ Phosphandiid-Polyeder vom Typ M_6P_8 von Calcium 19 , Strontium 20 und Barium 21	60
3.6. Molekülstrukturen der Erdalkalimetall-Arsanid-/Arsandiid-Polyeder vom Typ Ca_5As_6 23 und Ba_6As_8 25	67
4. Homometallische Tri(<i>tert</i> -butyl)silylpenteldiide der Erdalkalimetalle und von Zinn(II) mit Käfigstrukturen des Typs $M_{2n}E_{2n}$	74
4.1. Übersicht	74
4.2. Darstellung	76
4.3. Reaktivität von Hexakis[magnesium- μ_3 -tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid] 26	80
4.4. Spektroskopische Charakterisierung	82

4.5. Molekülstrukturen der Magnesium-Phosphandiid und –Arsandiid-Polyeder vom Typ Mg_6E_6 (26 , 27 und 31)	84
4.6. Molekülstrukturen der Magnesium-Phosphandiid und –Arsandiid-Polyeder vom Typ Mg_4E_4 (28 und 29)	90
4.7. Molekülstrukturen der Zinn(II)-Phosphandiid-Polyeder vom Typ Sn_4P_4 30a und 30b	93
4.8. Molekülstrukturen von 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazin 32 und 1,3,5-Triphenyl-1,3,5-triazinan-2,4,6-trion 34	96
5. Heterobimetallische Tri(<i>tert</i> -butyl)silylpenteldiide der Erdalkalimetalle und von Zinn(II) mit Käfigstrukturen des Typs $\text{M}_n\text{Sn}_{4-n}\text{E}_4$ ($n = 1,2,3$)	99
5.1. Übersicht	99
5.2. Darstellung	100
5.3. Spektroskopische Charakterisierung	104
5.4. Molekülstrukturen der Erdalkalimetall-Zinn(II)-Penteldiid-Polyeder vom Typ BaSn_3P_4 (36), $\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{P}_4$ (37) und $\text{Sr}_2\text{Sn}_2\text{As}_4$ (39)	107
6. Tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanide/-phosphandiide des Indiums	113
6.1. Übersicht	113
6.2. Darstellung	114
6.3. Spektroskopische Charakterisierung	116
6.4. Molekülstrukturen von Diindium-bis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanid]-bis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid] 40 und Tetraindium-tetrakis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanid]-tris[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid]-imid 41	119
III. Experimenteller Teil	124
1. Ausgangsverbindungen	125
1.1. Handelspräparate	125
1.2. Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylene	125
1.3. Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amide]	126
1.4. Tri(<i>tert</i> -butyl)silan	126
1.5. Trifluormethansulfonsäure-tri(<i>tert</i> -butyl)silylester	126
1.6. Tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphan	126
1.7. Di(<i>tert</i> -butyl)phenylsilan	127
1.8. Di(<i>tert</i> -butyl)phenylsilylnatrium · n THF	127
1.9. (Dimethoxyethan- <i>O,O'</i>)lithium-arsanid	127
1.10. Indium-tris[bis(trimethylsilyl)amid]	127

2. Darstellung der Verbindungen.....	128
2.1. Synthese des Di(<i>tert</i> -butyl)phenylsilylphosphans	128
2.1.1. Octakis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)- <i>trans-trans-trans</i> -1,2,3,4-tetrakis[natrium-di(<i>tert</i> -butyl)phenylsilylphosphanidyl]-cyclotetraphosphan 1	128
2.1.2. Di(<i>tert</i> -butyl)phenylsilylphosphan 2	129
2.2. Synthese des Tri(<i>tert</i> -butyl)silylarsans	129
2.2.1. Tri(<i>tert</i> -butyl)silylarsan 3	129
2.3. Tri(<i>tert</i> -butyl)silylarsanide von Lithium.....	130
2.3.1. Bis[(dimethoxyethan- <i>O,O'</i>)lithium-tri(<i>tert</i> -butyl)silylarsanid] 4	130
2.3.2. [(Tetrahydrofuran- <i>O</i>)lithium-tri(<i>tert</i> -butyl)silylarsanid] _n 5	131
2.4. Tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanide von Magnesium.....	131
2.4.1. Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)magnesium-butanid-tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanid 6 und Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)magnesium-bis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanid] 7	131
2.4.2. Tetramagnesium-tetrakis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanid]-bis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid] 18	132
2.4.3. Tetrakis[(tetrahydrofuran- <i>O</i>)magnesium-μ ₃ -tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid] 28	133
2.4.4. Hexakis[magnesium-μ ₃ -tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid] 26	133
2.5. Reaktivität von Hexakis[magnesium-μ ₃ -tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid] 26	134
2.5.1. Tetrakis(benzonitril- <i>N</i>)hexakis[magnesium-μ ₃ -tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid] 31 und 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazin 32	134
2.5.2. Tetrakis(phenylisocyanat- <i>O</i>)hexakis[magnesium-μ ₃ -tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid] 33 und 1,3,5-Triphenyl-1,3,5-triazinan-2,4,6-trion 34	135
2.5.3. Bis(phenylethinyl)magnesium 35	135
2.6. Tri(<i>tert</i> -butyl)silylarsanide von Magnesium.....	136
2.6.1. Tetrakis[(tetrahydrofuran- <i>O</i>)magnesium-μ ₃ -tri(<i>tert</i> -butyl)silylarsandiid] 29	136
2.6.2. Hexakis[magnesium-μ ₃ -tri(<i>tert</i> -butyl)silylarsandiid] 27	136
2.7. Tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanide von Calcium.....	137
2.7.1. Tetrakis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)bis[calcium-bis(trimethylsilyl)amid-tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanid] 8	137
2.7.2. Tetrakis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)calcium-bis(trimethylsilyl)amid-tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanid 11 und Tetrakis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)calcium-bis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanid] 14	138

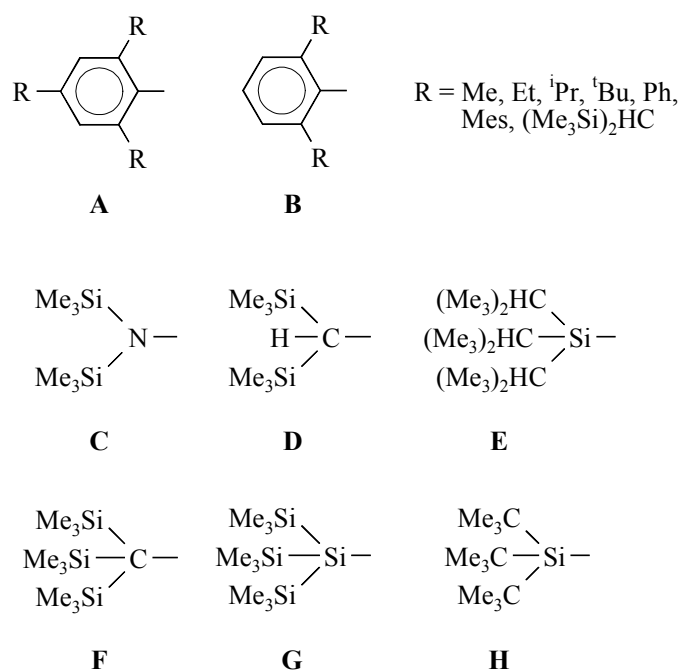
2.7.3. Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)tricalcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]- tetrakis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanid] 17	139
2.7.4. Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)hexacalcium-tetrakis[tri(<i>tert</i> - butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid] 19	139
2.8. Tri(<i>tert</i> -butyl)silylarsanid von Calcium	140
2.8.1. Tris(tetrahydrofuran- <i>O</i>)pentacalcium-bis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylarsanid]- tetrakis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylarsandiid] 23a/b	140
2.9. Tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanide von Strontium	141
2.9.1. Tetrakis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)bis[strontium-bis(trimethylsilyl)amid- tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanid] 9	141
2.9.2. Tetrakis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)strontium-bis(trimethylsilyl)amid- tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanid 12 und Tetrakis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)strontium-bis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanid] 15	142
2.9.3. Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)hexastrontium-tetrakis[tri(<i>tert</i> - butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid] 20	142
2.10. Tri(<i>tert</i> -butyl)silylarsanid von Strontium	143
2.10.1. Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)hexastrontium-tetrakis[tri(<i>tert</i> - butyl)silylarsanid]-tetrakis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylarsandiid] 24	143
2.11. Tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanide von Barium	144
2.11.1. Tetrakis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)bis[barium-bis(trimethylsilyl)amid- tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanid] 10	144
2.11.2. Tetrakis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)barium-bis(trimethylsilyl)amid-tri(<i>tert</i> - butyl)silylphosphanid 13 und Tetrakis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)barium- bis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanid] 16	145
2.11.3. Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)hexabarium-tetrakis[tri(<i>tert</i> - butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid] 21	145
2.11.4. Bis(dimethoxyethan- <i>O, O'</i>)hexabarium-tetrakis[tri(<i>tert</i> - butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid] 22	146
2.12. Tri(<i>tert</i> -butyl)silylarsanide von Barium	147
2.12.1. Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)hexabarium-tetrakis[tri(<i>tert</i> - butyl)silylarsanid]-tetrakis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylarsandiid] 25	147
2.13. Tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid von Zinn(II)	147
2.13.1. Tetrakis[zinn(II)- μ_3 -tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid] 30a/b	147
2.14. Heterobimetallische Tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiide von Barium und Zinn(II)	148
2.14.1. (η^6 -Toluol)barium-trizinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(<i>tert</i> - butyl)silylphosphandiid] 36	148
2.14.2. Pentakis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)dibarium-dizinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(<i>tert</i> - butyl)silylphosphandiid] 37	149

2.14.3. Tribarium-zinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid] · n THF 38	149
2.15. Heterobimetallisches Tri(<i>tert</i> -butyl)silylarsandiid von Strontium und Zinn(II)	150
2.15.1. Pentakis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)distrontium-dizinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(<i>tert</i> -butyl)silylarsandiid] 39	150
2.16. Tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanide von Indium(III).....	151
2.16.1. Diindium-bis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanid]-bis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid] 40	151
2.16.2. Tetraindium-tetrakis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanid]-tris[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid]-imid 41	151
3. Kristallographische Arbeiten	153
3.1. Bis[(dimethoxyethan- <i>O,O'</i>)lithium-tri(<i>tert</i> -butyl)silylarsanid] 4	153
3.2. [(Tetrahydrofuran- <i>O</i>)lithium-tri(<i>tert</i> -butyl)silylarsanid] _n 5	154
3.3. Tetramagnesium-tetrakis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanid]-bis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid] 18	155
3.4. Tetrakis[(tetrahydrofuran- <i>O</i>)magnesium- μ_3 -tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid] 28	156
3.5. Hexakis[magnesium- μ_3 -tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid] 26	157
3.6. Tetrakis[(benzonitril- <i>N</i>)hexakis[magnesium- μ_3 -tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid] 31	157
3.7. 1,3,5-Triphenyl-1,3,5-triazinan-2,4,6-trion 34	159
3.8. Tetrakis[(tetrahydrofuran- <i>O</i>)magnesium- μ_3 -tri(<i>tert</i> -butyl)silylarsandiid] 29	160
3.9. Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)tricalcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]-tetrakis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanid] 17	162
3.10. Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)hexacalcium-tetrakis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid] 19	163
3.11. Tris(tetrahydrofuran- <i>O</i>)pentacalcium-bis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylarsanid]-tetrakis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylarsandiid] 23a	163
3.12. Tris(tetrahydrofuran- <i>O</i>)pentacalcium-bis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylarsanid]-tetrakis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylarsandiid] 23b	165
3.13. Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)hexastrontium-tetrakis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid] 20	168
3.14. Tetrakis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)bis[barium-bis(trimethylsilyl)amid-tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanid] 10	168
3.15. Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)hexabarium-tetrakis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid] 21	169
3.16. Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)hexabarium-tetrakis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylarsanid]-tetrakis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylarsandiid] 25	170

3.17. Tetrakis[zinn(II)- μ_3 -tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid] 30a	173
3.18. Tetrakis[zinn(II)- μ_3 -tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid] 30b	173
3.19. (η^6 -Toluol)barium-trizinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid] 36 ...	175
3.20. Pentakis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)dibarium-dizinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid] 37	176
3.21. Pentakis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)distrontium-dizinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(<i>tert</i> -butyl)silylarsandiid] 39	178
3.22. Diindium-bis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanid]-bis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid] 40	181
3.23. Tetraindium-tetrakis[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphanid]-tris[tri(<i>tert</i> -butyl)silylphosphandiid]-imid 41	182
IV. Zusammenfassung	184
V. Literaturverzeichnis	193

I. Einleitung

Sterisch anspruchsvolle Substituenten erlangen in der Chemie zusehends Bedeutung als Hilfsmittel zur kinetischen Stabilisierung von Hauptgruppenelement-Verbindungen mit ungewöhnlichen Geometrien (z.B. aufgeweiteter E-O-E- oder E-N-E-Bindungswinkel in Ethern oder Aminen)^[1] und kleinen Koordinationszahlen (z.B. drei statt vier im Falle des Siliciums in ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{NSi}^t\text{Bu}_3$)^[2] sowie auch zur Stabilisierung von Hauptgruppenelement-Clustern (z.B. Al_4 -Tetraeder).^[3] Beispiele hierfür stellen Phenylgruppen dar, die sperrige Gruppen in der 2-, 4- und 6- (**A**) bzw. nur in der 2- und 6-Position (**B**) tragen, aber auch Gruppen wie Bis(trimethylsilyl)azyl (**C**), Bis(trimethylsilyl)methyl (**D**), Triisopropylsilyl (**E**), Tris(trimethylsilyl)methyl (**F**), Tris(trimethylsilyl)silyl (**G**) und Tri(*tert*-butyl)silyl (**H**) (Schema I-1).



Schema I-1: Sterisch überladene Reste, die in den letzten Jahren vielfach genutzt wurden.

Die Tri(*tert*-butyl)silyl-Gruppe **H** weist als sterisch äußerst anspruchsvoller Rest (vgl. Abbildung I-1) gegenüber anderen in Schema I-1 abgebildeten Substituenten einige Vorteile auf:^[4]

- Sie verhält sich in Verbindungen vergleichsweise chemisch inert, da sie nur gesättigte Organylsubstituenten enthält. Die anderen aufgeführten sperrigen Substituenten sind aufgrund ihres ungesättigten Charakters (**A,B**) oder wegen zu intramolekularen Wanderungen neigenden Silylresten (**E, F, G**) reaktiver.
- Als starker Elektronendonator stabilisiert sie ungesättigte und polyedrische Elementcluster mit Elektronenmangel.
- Durch den großen beanspruchten Raumbedarf konnte beispielsweise die bisher längste Si-Si-Bindung (ca. 270 pm) in Bis[tri(*tert*-butyl)]disilan nachgewiesen werden.
- Nach Erfahrungen der Arbeitsgruppe von *Wiberg* läßt sie sich vergleichsweise einfach synthetisieren.

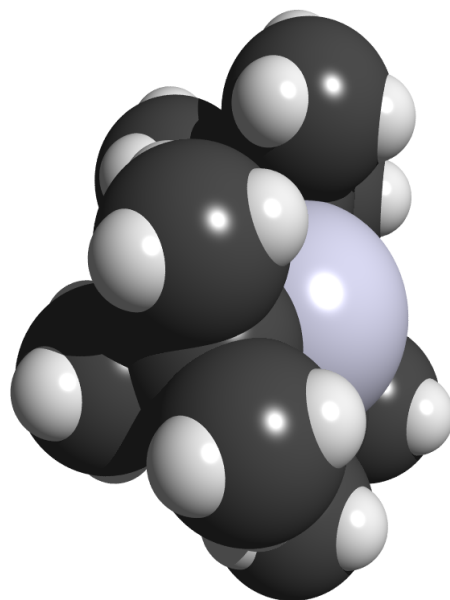
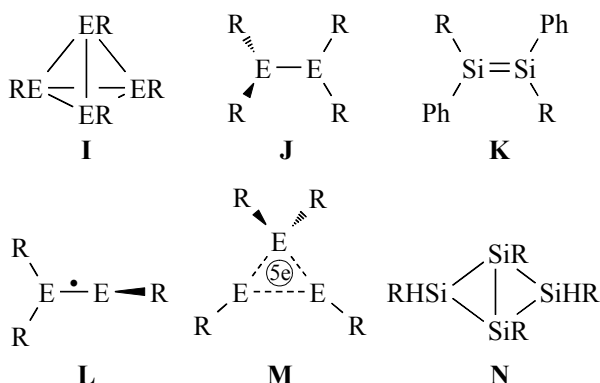


Abbildung I-1: Raumerfüllungsmodell der Tri(*tert*-butyl)silyl-Gruppe.

Bisher konnten von fast allen Hauptgruppenelementen Tri(*tert*-butyl)silyl-Verbindungen isoliert werden. Beispiele hierfür stellen folgende Verbindungen der Elemente E^n (n = Hauptgruppennummer) des Typs ${}^t\text{Bu}_3\text{SiE}^{\text{I}}$, ${}^t\text{Bu}_3\text{SiE}^{\text{II}}\text{X}$, $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{E}^{\text{II}}$, ${}^t\text{Bu}_3\text{SiE}^{\text{III}}\text{X}_2$, $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{E}^{\text{III}}\text{X}$, ${}^t\text{Bu}_3\text{SiE}^{\text{IV}}\text{X}_3$, $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{E}^{\text{IV}}\text{X}_2$, ${}^t\text{Bu}_3\text{SiE}^{\text{V}}\text{X}_2$, $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{E}^{\text{V}}\text{X}$, ${}^t\text{Bu}_3\text{SiE}^{\text{VI}}\text{X}$, $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{E}^{\text{VI}}$ und ${}^t\text{Bu}_3\text{SiE}^{\text{VII}}$ (mit X = Halogen- und/oder Wasserstoffatomen bzw. Organylresten) dar.^[5] Hierbei dienen die Alkalimetall-tri(*tert*-butyl)silanide ${}^t\text{Bu}_3\text{SiM}$ (insbesondere ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF})_2$ ^[4]) als geeignete Edukte zum Aufbau ungewöhnlicher $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_n\text{E}_m$ -Cluster, deren Bildung in Folge von Silanidierungen oder Reduktionen ermöglicht wird.

Im Jahre 1991 konnten erstmals mit $(^t\text{Bu}_3\text{Si})_4\text{Al}_4$ und Cp^*_4Al_4 (**I**) Verbindungen mit mehr als zwei kovalent gebundenen Atomen der Borgruppe (Triele) und damit die ersten Cluster der schweren Triele im engeren Sinne isoliert werden.^[3] Bis heute sind tri(*tert*-butyl)-silylsubstituierte Tetrahedrane mit Triel- und Tetrelatomen in den Oxidationsstufen +I und der Koordinationszahl von vier auch von den Elementen Gallium^[6], Silicium^[7], Germanium^[8] und Zinn^[9] bekannt geworden. Mit anderen Substituenten konnten darüber hinaus Tetrahedrane weiterer Elemente der 3. bzw. 4. Hauptgruppe wie Bor,^[10] Indium,^[11] Tallium^[12] und Kohlenstoff^[13] stabilisiert werden. Die Bindungsverhältnisse in diesen Tetrahedranen lassen sich als Zweielektronendreizentrenbindungen beschreiben. In den letzten Jahren wurde in einer rasanten Entwicklung in der Gruppe der Triele von zahlreichen größeren Clustern mit beispielsweise bis zu 77 Al-Atomen,^[14] 84 Ga-Atomen,^[15] 12 In-Atomen^[16] und 6 Tl-Atomen^[17] berichtet.



Schema I-2: Beispiele für ungewöhnliche von der Tri(*tert*-butyl)silyl-Gruppe stabilisierte Verbindungen.

Darüber hinaus konnten *Wiberg* und Mitarbeiter viele weitere, bemerkenswerte tri(*tert*-butyl)-silylsubstituierte Verbindungen wie beispielsweise Ditrielane von Aluminium,^[18] Indium^[19] und Tallium^[19] (**J**) mit Trielatomen der Oxidationsstufe +II, ein Disilen $[(^t\text{Bu}_3\text{Si})\text{PhSi}]_2$ (**K**), radikalische Triel-Derivate vom Typ $(^t\text{Bu}_3\text{Si})_3\text{E}_2^\bullet$ (**L**) oder $(^t\text{Bu}_3\text{Si})_4\text{E}_3^\bullet$ (**M**) (mit $\text{E} = \text{Al}$,^[20] Ga ^[21]) sowie ein Bicyclo-tetrasilan $[(^t\text{Bu}_3\text{Si})\text{SiSiH}(\text{Si}^t\text{Bu}_3)]_2$ (**N**) stabilisieren (vgl. Schema I-2).

Bei Reaktionen von Tri(*tert*-butyl)silyl-Verbindungen mit weißem Phosphor gelang die Synthese von Polyphosphanen $(^t\text{Bu}_3\text{Si})_m\text{P}_n$ wie $(^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{P}_2$, $(^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{P}_4$, $(^t\text{Bu}_3\text{Si})_3\text{P}_5$, $(^t\text{Bu}_3\text{Si})_3\text{P}_7$, $(^t\text{Bu}_3\text{Si})_3\text{P}_9$ und $(^t\text{Bu}_3\text{Si})_4\text{P}_6$ mit ungewöhnlichen Strukturen.

Natrium als Reduktionsmittel ermöglichte die Umsetzung zu Donoraddukten von Polyphosphiden $(^t\text{Bu}_3\text{Si})_m\text{P}_n\text{Na}_p$ wie $(^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{P}_4\text{Na}_2$, $(^t\text{Bu}_3\text{Si})_4\text{P}_8\text{Na}_4$, $(^t\text{Bu}_3\text{Si})_3\text{P}_5\text{Na}_2$, $(^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{P}_3\text{Na}$, $(^t\text{Bu}_3\text{SiPHNa})_2$ und $(^t\text{Bu}_3\text{Si})_3\text{P}_4\text{Na}$.^[5,22,23] Tri(*tert*-butyl)silylsubstituierte Arsen-Derivate sind bis heute noch vollkommen unbekannt.

In diesem Zusammenhang haben wir im Rahmen unserer Arbeiten das Ziel verfolgt, den sterischen Einfluß von äußerst sperrigen Trialkylsilyl-Substituenten auf die Strukturen gebildeter Lithium-, Erdalkalimetall-, Zinn(II)- sowie Indium(III)-Pentel-Derivate zu untersuchen. Insbesondere interessierte uns die Stabilisierung von erzeugten Penteldiid-Dianionen sowie die Aufklärung der topologischen Beziehungen zwischen isolierbaren Metall-Pentel-Polyedern.

Nachfolgend stellen wir in Kapitel 1 die Synthese und Lithiierung von neuen primären, silylierten Phosphanen und Arsanen vor, die zwei bzw. drei *tert*-Butyl-Substituenten enthalten. Darüber hinaus werden wir von neuen, durch Metallierung des sterisch anspruchsvollen Tri(*tert*-butyl)silylphosphans und -arsans gewonnenen Penteliden (Kapitel 2), Penteliden/Penteldiiden (Kapitel 3 bzw. 6) sowie homometallischen (Kapitel 4) und heterobimetallischen (Kapitel 5) Penteldiiden der Erdalkalimetalle, des Zinns und des Indiums berichten. Diese Untersuchungen sind auszugsweise in sieben Publikationen niedergelegt.^[24,25,26,27,28,29,30]

II. Gang der Untersuchungen

1. Tri(alkyl)silylpentelane

1.1. Übersicht

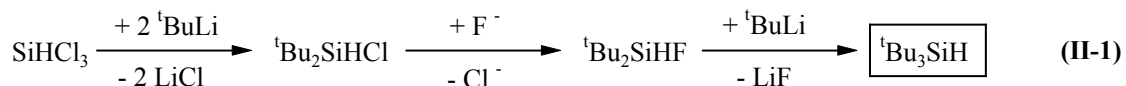
Die Verwendung trialkylsilylsubstituierter Pentelane in der metallorganischen Chemie fand in den letzten Jahren wachsendes Interesse verschiedener Arbeitsgruppen. Diese Verbindungsklasse sorgt selbst bei Derivaten mit hohen Aggregatzuständen^[31] für die zur Charakterisierung nötige Löslichkeit in gängigen, organischen Solventien und besitzt die Eigenschaft, anionische Ladung in α -Position durch einen sterischen Schutz elektronisch stabilisieren zu können.^[32] Darüberhinaus erleichtert das enthaltene Siliciumatom als NMR-Sonde die Durchführung von Reaktionskontrollen sowie die Identifizierung der gebildeten Verbindungen anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Durch die präparativ einfache Veränderung der an das Siliciumatom gebundenen Alkylgruppen konnten zahlreiche Pentelane mit den unterschiedlichsten sterischen Ansprüchen dargestellt werden, die sich beispielsweise bestens als Edukte für Metallierungsreaktionen mit Erdalkalimetallen eignen. Tabelle II-1 bietet einen Überblick über die hierzu bisher verwendeten trialkylsilylsubstituierten Pentelane (vgl. auch Kapitel 2.1).^[33,34]

Tabelle II-1: Auswahl trialkylsilylierter Pentelane, die mit Erdalkalimetallen metalliert wurden.^[33,34]

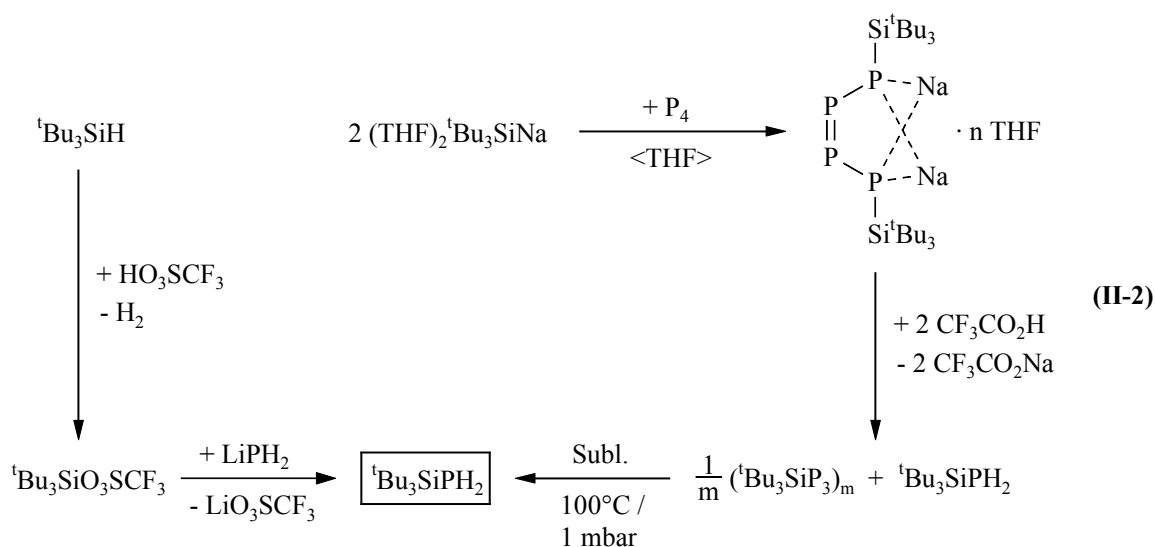
H-ERR'		
E	R	R'
N, P, As	SiMe ₃	SiMe ₃
N	SiMePh ₂	SiMePh ₂
N, P	SiMe ₂ CH ₂	SiMe ₂ CH ₂
P	SiMe ₂ ⁱ Pr	SiMe ₂ ⁱ Pr
P, As	SiMe ₂ ^t Bu	SiMe ₂ ^t Bu
P	SiH ⁱ Pr ₂	SiH ⁱ Pr ₂
P	H	SiMe ₂ ^t Bu
P, As	H	Si ⁱ Pr ₃

Ein Ziel unserer Arbeiten ist die Erhöhung des sterischen Anspruchs dieser in Tabelle II-1 aufgeführten Pentelane. Unser Interesse richtet sich hierbei auf die Synthese und Weiterumsetzung von primären, silylierten Phosphanen und Arsanen, die zwei bzw. drei *tert*-Butyl-Substituenten enthalten. Auf diese Weise sollten bei Metallierungen in donorfreien Lösemitteln beobachtete Polymerisationen vermeidbar sein und gegebenenfalls erzeugte Dianionen in Metall-Penteldiiden stabilisiert werden können.

In den Jahren 1947/48 sind die ersten mono- und di(*tert*-butyl)-substituierten Silicium-Verbindungen *tert*-Butyltrichlorsilan und Di(*tert*-butyl)dichlorsilan von *Whitmore*^[35,36] publiziert worden. Der Durchbruch bei der Suche nach tri(*tert*-butyl)-substituierten Verbindungen gelang erst 28 Jahre später *Weidenbruch*^[37] und Mitarbeitern. Der entscheidende Schritt bei ihrer Synthese war die Fluoridierung von Di(*tert*-butyl)chlorsilan zu Di(*tert*-butyl)fluorsilan, dessen Umsetzung mit *tert*-Butyllithium gemäß Gleichung (II-1) zur ersten Tri(*tert*-butyl)silyl-Verbindung, dem Tri(*tert*-butyl)silan, führte. *Wiberg*^[4] und Mitarbeiter optimierten diese Reaktion, so daß sich Tri(*tert*-butyl)silyl-Verbindungen heute im Vergleich zu den im Jahre 1975 publizierten Ergebnissen von *Weidenbruch*^[37], *Doyle*^[38] und *Dexheimer*^[39] vergleichsweise einfach synthetisieren lassen.



Seit dieser Zeit ist der sterisch anspruchsvolle Tri(*tert*-butyl)silyl-Rest schon häufig zur kinetischen Stabilisierung reaktiver Moleküle verwendet worden (vgl. Kapitel I).^[5] Im Jahre 1991 wurde von *Wiberg*^[40] und Mitarbeitern die Isolierung des Tri(*tert*-butyl)silylphosphans durch Umsetzung von Trifluormethansulfonsäure-tri(*tert*-butyl)sylester mit Alkalimetallphosphiden vorgestellt (Gleichung (II-2)). Einige Jahre später berichtete die gleiche Arbeitsgruppe von einer alternativen Synthese ausgehend von Bis(tetrahydrofuran-*O*)tri(*tert*-butyl)silylnatrium und weißem Phosphor. Die Weiterumsetzung des erhaltenen 1,4-Dinatrium-1,4-bis[tri(*tert*-butyl)silyl]-2-tetraphosphendiids · *n* THF^[22] mit Trifluoressigsäure führte ebenfalls zu diesem Phosphan.^[23,41]



Beide Darstellungsmethoden unterscheiden sich deutlich von denen weniger sperriger Silylphosphane, welche in der Regel durch Umsetzung von Alkalimetallphosphiden mit Chlorsilanen,^[42,43,44] durch Umsetzung von Organosilylmagnesium-Verbindungen mit Chlorphosphanen in Hexamethylphosphorsäuretriamid^[45] sowie durch Reaktionen von Phosphan oder primären Phosphanen (*tert*-Butylphosphan, Phenylphosphan) mit Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester und Triethylamin^[46] hergestellt werden können. Als weitere Möglichkeit findet man in der Literatur auch die Hydrolyse dreifach substituierter Phosphane (z.B. Tris(trimethylsilyl)phosphan)^[47] mit stöchiometrischen Mengen Methanol.^[43,46,48]

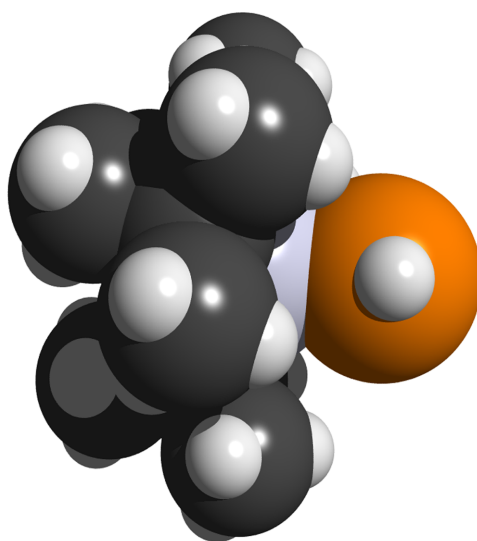
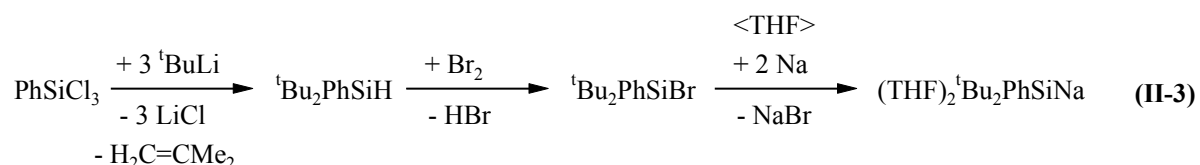


Abbildung II-1: Raumerfüllungsmodell einer $\text{}^t\text{Bu}_3\text{SiPH}_2$ -Einheit.

Aufgrund der beschriebenen interessanten elektronischen Eigenschaften (vgl. Kapitel I) und der mit einem Durchmesser von ca. 12 Å^[49] großen Raumerfüllung der Tri(*tert*-butyl)silyl-Gruppe werden wir hier die Synthesen neuer *tert*-butylsilylierter Phosphane und Arsane vorstellen. Von unseren Untersuchungen über die Reaktivität dieser sterisch äußerst anspruchsvollen Pentelane und des erwähnten Tri(*tert*-butyl)silylphosphans^[50] (Abbildung II-1) mit Derivaten der Alkali- und Erdalkalimetalle sowie des Zinns und Indiums werden wir ab Kapitel 1.4 berichten.

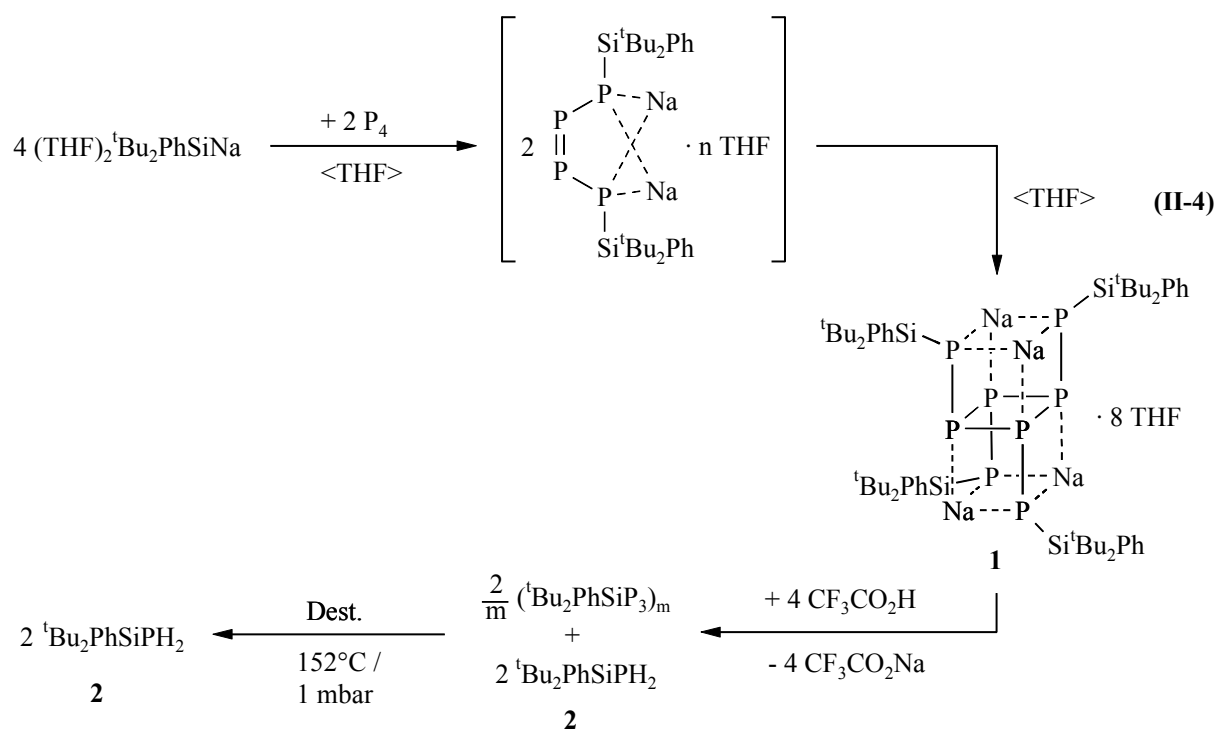
1.2. Di(*tert*-butyl)phenylsilylphosphan

Während die Synthese des Tri(*tert*-butyl)silylphosphans^[50] seit längerer Zeit bekannt ist und von uns bezüglich der Ausbeute präparativ optimiert werden konnte, waren wir auf der Suche nach einem weiteren sperrigen, aber dennoch im Vergleich zu Tri(*tert*-butyl)silyl-Verbindungen weniger raumerfüllenden Phosphan. Hierbei fiel uns ein anderer interessanter, ebenfalls von *Wiberg* und Mitarbeitern^[51] hergestellter, sterisch anspruchsvoller Silylrest mit nur zwei *tert*-Butyl-Substituenten und einer Phenyl-Gruppe auf. Das benötigte Di(*tert*-butyl)phenylsilan kann durch die Reaktion von Trichlorphenylsilan mit der dreifach äquivalenten Menge *tert*-Butyllithium dargestellt werden.^[51] Der Zugang zu Bis(tetrahydrofuran-*O*)di(*tert*-butyl)phenylsilylnatrium ist gemäß Gleichung (II-3) in zwei Reaktionsschritten^[51] möglich: Umsetzung des Silans ^tBu₂PhSiH mit elementarem Brom zu ^tBu₂PhSiBr; Reaktion des Silylbromids mit Natrium in donorhaltigen Lösemitteln.

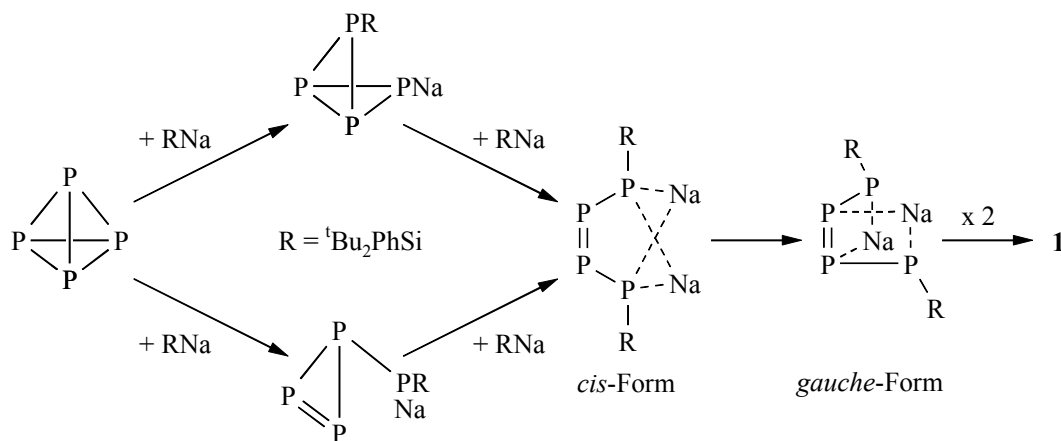


Das gebildete Bis(tetrahydrofuran-*O*)di(*tert*-butyl)phenylsilylnatrium sollte sich, wie für das entsprechende Tri(*tert*-butyl)silyl-Derivat bereits beobachtet,^[22] bei Umsetzungen mit weißem Phosphor als gute Quelle für silylierte Oligophosphide des Typs (^tBu₂PhSi)_mP_nNa_p eignen.

Im Gegensatz zu *Wiberg* und Mitarbeitern^[22] isolierten wir bei einer Reaktionsführung in Tetrahydrofuran für die Umsetzung von weißem Phosphor mit der doppelt-stöchiometrischen Menge Bis(tetrahydrofuran-*O*)di(*tert*-butyl)phenylsilylnatrium nicht wie erwartet die Bildung des THF-Adduktes von 1,4-Dinatrium-1,4-bis[di(*tert*-butyl)phenylsilyl]-2-tetraphosphendiid, sondern als Hauptprodukt das entsprechende dimere Derivat **1** (Gleichung (II-4)).



Wiberg und Mitarbeiter beschrieben für die entsprechenden Tri(*tert*-butyl)silyl-Verbindungen ein Monomer/Dimer-Gleichgewicht. Das monomere Phosphid wandelte sich aber erst nach dem Ersatz des Mediums THF durch das Lösemittel TBME oder Dibutylether quantitativ in die dimere Form um.^[22] In unserem Fall scheint die Verringerung des sterischen Anspruches für die bevorzugte Bildung des dimeren Octakis(tetrahydrofuran-*O*)-*trans-trans-trans*-1,2,3,4-tetrakis[natrium-di(*tert*-butyl)phenylsilylphosphanidyl]-cyclotetraphosphans **1** verantwortlich zu sein. NMR-spektroskopisch läßt sich auch bei uns in geringen Mengen die Anwesenheit der monomeren Spezies nachweisen. Das monomere Phosphid bildet sich vermutlich in analoger Weise zu den Beobachtungen von *Wiberg*^[22] und Mitarbeitern durch die Anlagerung erst eines und dann eines weiteren Di(*tert*-butyl)phenylsilylnatrium-Moleküls; ob hierbei der erste Teilschritt unter einer β - oder α -Addition von ${}^t\text{Bu}_2\text{PhSiNa}$ an P_4 erfolgt, bleibt ungeklärt (vgl. Schema II-1).



Schema II-1: Bildungsmechanismus von **1** über eine β - (oben) oder eine α -Addition (unten) von tBu_2PhSiNa mit anschließender Dimerisierung.

Überraschend ist die nahezu quantitative Ausbildung von dimerem **1**, da viergliedrige Phosphorringe gegenüber drei-, fünf- und sechsgliedrigen Ringen energetisch benachteiligt sind.^[52] Die koordinierenden Natriumionen scheinen die thermodynamische Stabilisierung des deprotonierten Tetraphosphanyl cyclotetraphosphan-Gerüsts zu ermöglichen. *Wiberg* und Mitarbeiter^[22] beschreiben den Ablauf der Dimerisierung über eine konzertierte $[2_\pi+2_\pi]$ -Cycloaddition, die auf suprafacialem Wege orbitalsymmetrieverboten, auf antarafacialem Weg zwar orbitalsymmetriee erlaubt,^[53] aber dennoch aus sterischen Gründen energetisch aufwendig ist.^[54] Für eine Erleichterung eines Radikalstufenprozesses spricht der laut Berechnungen geringe Energieaufwand, um das *cis*-konfigurierte Tetraphosphid unter Minderung der $p_\pi p_\pi$ -Wechselwirkung in das *gauche*-konfigurierte Tetraphosphid überzuführen, das sich wiederum leicht in das Octaphosphid umwandeln kann (vgl. Schema II-1).^[22]

Die Protolyse und Spaltung von **1** mit vier Äquivalenten Trifluoressigsäure führt gemäß Gleichung (II-4) nach Reinigung durch Destillation zum Di(*tert*-butyl)phenylsilylphosphan **2**. Neben dem Phosphan, das durch Protonierung von abgespaltenem Monophosphid tBu_2PhSiPHNa entsteht, bilden sich wohl Oligophosphane des Typs $({}^tBu_2PhSiP_3)_m$ als formale Folgeprodukte des Intermediates $\{{}^tBu_2PhSiP_3\}$, die wir nicht näher untersucht haben. Dieser Reaktionsschritt gelingt uns bisher nur in sehr geringen Ausbeuten. Aus diesem Grund beschränken wir uns bei diesem neuen Phosphan, trotz dessen vermutlich interessanter Eigenschaften, auf die Charakterisierung und verzichten auf Reaktivitätsuntersuchungen.

Tabelle II-2: NMR-Parameter von $(\text{PSi}^t\text{Bu}_2\text{PhNa})_4\text{P}_4 \cdot 8 \text{ THF}$ **1** und $\text{H}_2\text{PSi}^t\text{Bu}_2\text{Ph}$ **2** im Vergleich mit $(\text{PSi}^t\text{Bu}_3\text{Na})_4\text{P}_4 \cdot 4 \text{ TBME}$ ^[22] und $\text{H}_2\text{PSi}^t\text{Bu}_3$ ^[50] (chemische Verschiebungen δ , Lösemittel $[\text{D}_6]$ -Benzol, Kopplungskonstante J [Hz], 30°C).

	$(\text{PSi}^t\text{Bu}_3\text{Na})_4\text{P}_4$ $\cdot 4 \text{ TBME}$	1	$\text{H}_2\text{PSi}^t\text{Bu}_3$	2
^1H-NMR				
δ (PH)	–	–	1.15	1.44
δ (Si^tBu)	1.33	1.48	1.09	1.07
δ (THF)	–	1.38	–	–
δ (THF)	–	3.52	–	–
δ (o/p-Ph)	–	7.36	–	7.16
δ (m-Ph)	–	8.35	–	7.69
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR				
δ (SiC)	25.90	23.13	23.08	20.95
δ (SiCMe_3)	33.12	31.62	30.70	29.22
δ (THF)	–	25.38	–	–
δ (THF)	–	67.84	–	–
δ (m-Ph)	–	126.61	–	127.60
δ (p-Ph)	–	127.25	–	129.07
δ (i-Ph)	–	137.61	–	135.22
δ (o-Ph)	–	137.83	–	135.71
^{31}P-NMR				
Spinsystem	$[\text{AX}]_4$	$[\text{AX}]_4$	AX_2	AX_2
δ (PSi^tBu)	-176.6	-185.6	-263.8	-264.9
$^1J(\text{PH})$	–	–	185.5	187.4
δ (PPSi^tBu)	25.2	21.3	–	–

Die NMR-spektroskopischen Daten für **1** und **2** sind zusammen mit den entsprechenden tri(*tert*-butyl)silyl-substituierten Verbindungen ^[22,50] in Tabelle II-2 aufgeführt. In Abbildung II-2 ist das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** abgebildet, anhand dessen sich die Molekülstruktur von **1** zweifelsfrei identifizieren läßt. Es zeigt zwei Signale mit dem Aufspaltungsmuster eines $[\text{AX}]_4$ -Spinsystems in den für Cyclotetraphosphane ($\delta = 21.3$) bzw. Phosphide ($\delta = -185.6$) erwarteten Bereichen. Der Vergleich von **1** mit dem TBME-Addukt des Tetranatriumsalzes von 1,2,3,4-Tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanyl]-cyclotetraphosphan $(\text{PSi}^t\text{Bu}_3\text{H})_4\text{P}_4$ zeigt, daß der Austausch einer *tert*-Butyl-Gruppe durch eine Phenylgruppe im ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - sowie $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur geringfügige Unterschiede bewirkt.

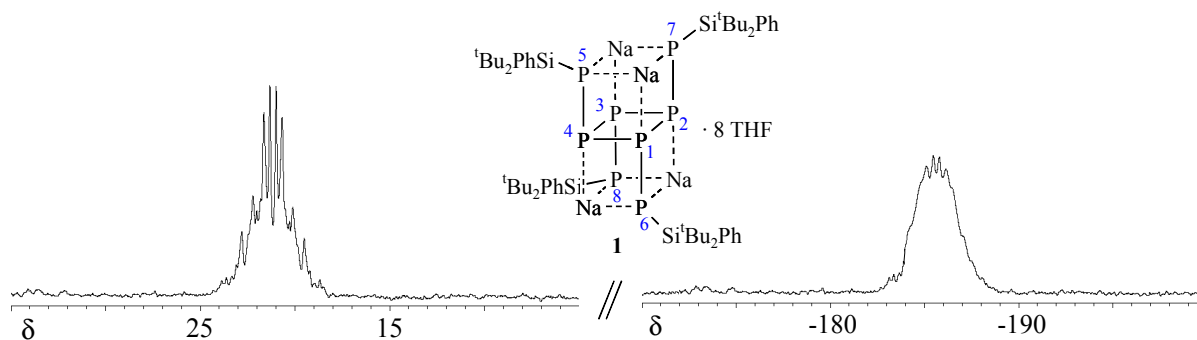
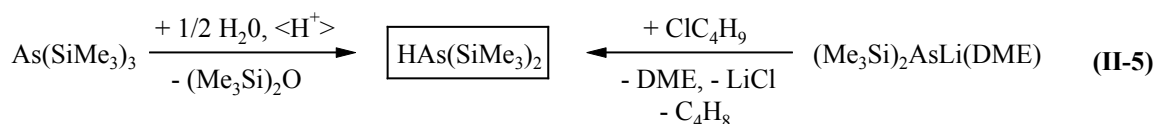


Abbildung II-2: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** (Lösungsmittel: $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 30°C , 161.82 MHz). Links: $[\text{AX}]_4$ -Spinsystem bei δ 21.3 (P1, P2, P3, P4). Rechts: $[\text{AX}]_4$ -Spinsystem bei δ -185.6 (P5, P6, P7, P8).

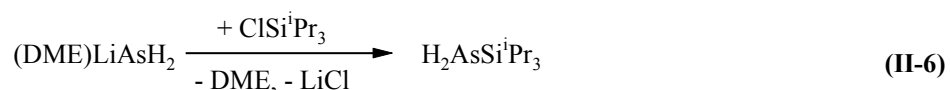
Die IR-Daten für die P-H-Streckschwingung des neu synthetisierten Phosphans **2** und des Tri(*tert*-butyl)silylphosphans^[50] liegen mit 2307 cm^{-1} bzw. 2295 cm^{-1} in einem sehr ähnlichen Bereich. Mit $\delta(^1\text{H}) = 1.44$ läßt sich für **2** eine leichte Tieffeldverschiebung der PH-Signale beobachten ($^t\text{Bu}_3\text{SiPH}_2$: $\delta = 1.15$). Für alle anderen Signale in den ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2** und $^t\text{Bu}_3\text{SiPH}_2$ findet man kaum Unterschiede. Auch die $^1J(\text{P,H})$ -Kopplungen der AX_2 -Spinsysteme von **2** und $^t\text{Bu}_3\text{SiPH}_2$ sind mit 187.4 Hz bzw. 185.5 Hz vergleichbar.

1.3. Tri(*tert*-butyl)silylarsan

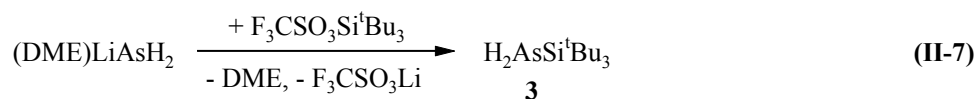
Im Gegensatz zu den entsprechenden Derivaten der leichteren Pentele Stickstoff und Phosphor ist die Verbindungsklasse der Arsane, Arsanide und Arsandiide noch eine recht wenig untersuchte. Vor allem für sperrige Silylarsane gibt es in der Literatur nur einige Beispiele. Das mit drei Trimethylsilyl-Gruppen substituierte Arsan wird als wesentlich weniger protolyseempfindlich eingestuft als die entsprechende Phosphan-Verbindung.^[55] Bürger und Goetze^[43] beschreiben die Synthese von $\text{HAs}(\text{SiMe}_3)_2$ durch die Reaktion von Tris(trimethylsilyl)arsan mit Wasser oder Methanol, während Westerhausen^[55] für eine quantitative Protolyse den Zusatz einer starken Brönstedtsäure für unerlässlich hält. Einen anderen Reaktionsweg haben Becker und Mitarbeiter gewählt; sie erhalten $\text{HAs}(\text{SiMe}_3)_2$ durch Umsetzung von Lithium-bis(trimethylsilyl)arsanid mit *tert*-Butylchlorid (Gleichung (II-5)).^[56]



Triisopropylsilylarsan ist entsprechend Gleichung (II-6) über die Metathesereaktion von (DME)LiAsH₂ mit Chlortriisopropylsilan zugänglich.^[57]



Aufgrund unserer Erfahrungen bei der Synthese des erstmals von *Wiberg* und Mitarbeitern isolierten Tri(*tert*-butyl)silylphosphans^[50] haben wir für die Darstellung der bis heute noch unbekannten analogen Arsen-Verbindung anstelle eines Chlorsilan-Derivates Trifluormethansulfonsäure-tri(*tert*-butyl)silylester^[40] gewählt, den wir mit einem Überschuß von (Dimethoxyethan-O,O')lithiumarsanid^[58] versetzen (Gleichung (II-7)).



Das auf diese Weise in guten Ausbeuten erhältliche Tri(*tert*-butyl)silylarsan **3** stellt ein sehr interessantes und äußerst sperriges Edukt für die Synthese neuer Metall-Arsen-Verbindungen dar, von denen wir in den nachfolgenden Kapiteln berichten werden. Das Raumerfüllungsmodell einer ^tBu₃SiAsH⁻-Einheit ist in Abbildung II-3 wiedergegeben.

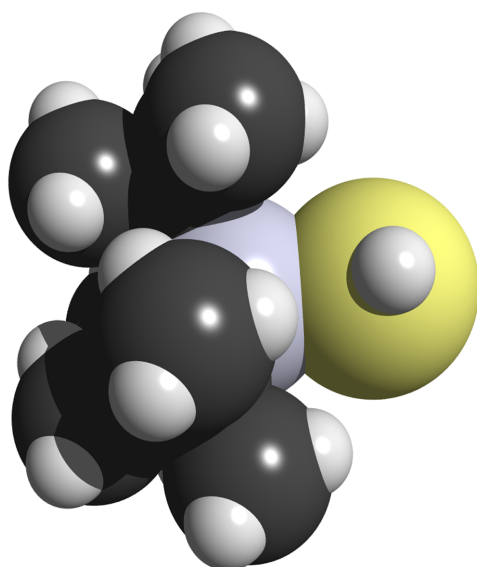


Abbildung II-3: Raumerfüllungsmodell einer ^tBu₃SiAsH⁻-Einheit.

Tabelle II-3: IR- und NMR-Parameter von $\text{H}_2\text{AsSi}^t\text{Bu}_3$ **3** im Vergleich mit $\text{H}_2\text{PSi}^t\text{Bu}_3$.^[50]

	$\text{H}_2\text{PSi}^t\text{Bu}_3$	3
IR^a		
ν (E-H)	2295	2100 2091
¹H-NMR^b		
δ (EH)	1.15	1.15
δ (Si ^t Bu)	1.09	1.10
¹³C{¹H}-NMR^b		
δ (SiC)	23.08	23.37
δ (SiCMe ₃)	30.70	30.57
²⁹Si{¹H}-NMR^b		
δ (Si ^t Bu)	24.07	31.20
^a Nujol, CsBr-Scheiben, ν [cm^{-1}]		
^b Chemische Verschiebungen δ , Lösemittel [D_6]-Benzol, 30°C		

Die IR- und NMR-spektroskopischen Daten von **3** und $\text{H}_2\text{PSi}^t\text{Bu}_3$ ^[50] sind in Tabelle II-3 zusammengestellt. Während für die asymmetrische und symmetrische P-H-Streckschwingung des Phosphans nur ein gemeinsames Signal bei 2295 cm^{-1} erkennbar ist, findet man für die As-H-Streckschwingungen von **3** je ein Signal bei 2100 cm^{-1} bzw. 2091 cm^{-1} . Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Verschiebungen des Arsans liegen im erwarteten Bereich und zeigen kaum Unterschiede zur entsprechenden Phosphor-Verbindung. Die ²⁹Si{¹H}-Resonanz von **3** ist hingegen mit $\delta = 31.20$ zu etwas tieferem Feld verschoben.

1.4. Lithiierung des Tri(*tert*-butyl)silylarsans

Monolithiumphosphanide des Typs R_2PLi ($\text{R} = \text{H}$, Organyl, Silyl) stellen als Precursor für die Übertragung von Phosphanidgruppen wichtige Synthesedukte dar und besitzen eine ähnliche Strukturvielfalt (vgl. Abbildung II-4) wie ihre homologen Lithiumamide.^[59] Nach bisherigen Untersuchungen weisen derartige Verbindungen oft Gerüste aus miteinander verknüpften MP-Gruppen auf, z.B. in Form polymerer Ketten^[60] (**A**) oder helicaler Stränge^[61] (**B**). Die Abstoßungskräfte zwischen gleichgeladenen Ionen bleiben in Ketten mit abwechselnd kationischen und anionischen Gliedern üblicherweise sehr klein.

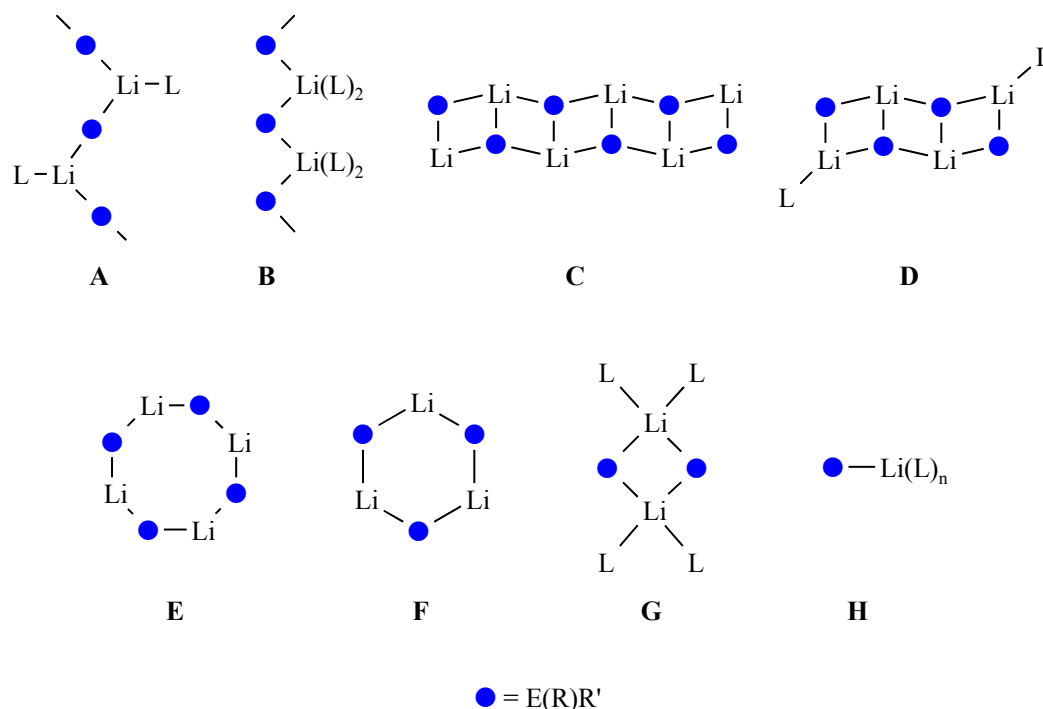


Abbildung II-4: Auswahl bekannter Strukturtypen von Lithium-penteliden.

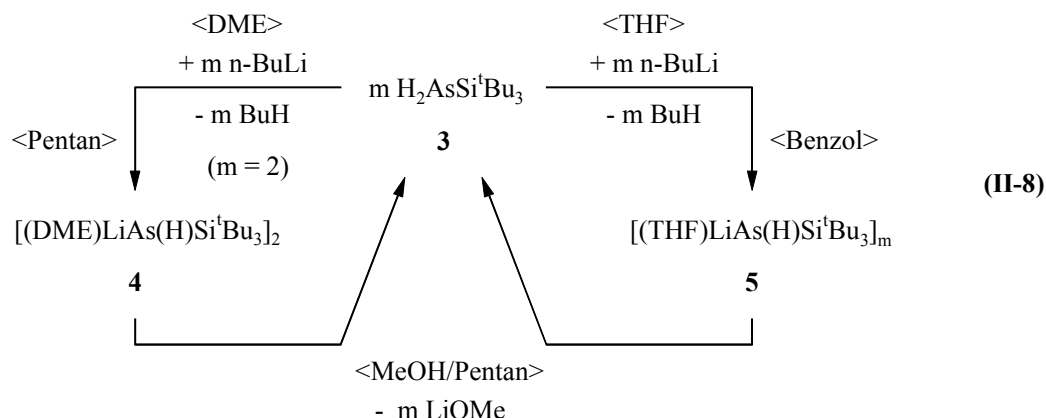
Die betreffenden Ketten können sich in vielen Fällen zu Doppelketten oder Ringen zusammenschließen. Daher wird häufig von zweidimensionalen, leiterartigen Strukturen des Typs **C**^[62] (hexamer) bzw. **D**^[63] (tetramer) oder von cyclischen tetrameren (**E**)^[64] und dimeren Strukturen^[63,65] (**G**) mit einem Li₂P₂-Cyclus berichtet. Darüber hinaus liegen die Ketten auch dissoziiert als Monomere (**H**) vor.^[66] Die Strukturunterschiede sowie auch der Oligomerisierungsgrad sind abhängig vom Raumanpruch der Substituenten und der Absättigung der Metallzentren durch Neutralliganden. Beispielsweise ist (THF)_{0,5}LiP(SiMe₃)₂ tetramer (**D**), (THF)₂LiP(SiMe₃)₂ dimer (**G**) und (PMDTA)LiP(SiMe₃)₂ monomer (**H**).^[63,65,66c]

Erst in den letzten Jahren gelang *Wiberg* und Mitarbeitern die Synthese von Lithium-phosphaniden, die mit der äußerst sperrigen Tri(*tert*-butyl)silyl-Gruppe substituiert sind. So ist sowohl das donorfrie als auch das Diethylether-Addukt von Lithium-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid durch die Umsetzung von *n*-Butyllithium mit Tri(*tert*-butyl)silylphosphan zugänglich. Donorfrees Lithium-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid liegt im Kristall tetramer (aus Benzol) oder hexamer (aus Toluol) vor, während die Molekülstruktur des entsprechenden Etheradduktes bisher noch ungeklärt blieb.^[67,68]

An dieser Stelle sei auch das von *Wiberg* und Mitarbeitern^[67] isolierte, doppelt lithiierte Tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid erwähnt, dessen struktureller Aufbau nur als tetramer vorliegendes LiO^tBu -Addukt röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnte. Von anderen Penteldiiden werden wir ab Kapitel 3 berichten.

Lithium-pentelide mit dem schweren homologen Arsen sind eine eher selten untersuchte Substanzklasse. Dennoch sind einige Verbindungen mit unterschiedlichen Strukturtypen bekannt, wie beispielsweise die Derivate $\{(\text{THF})_{0.5}\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2\}_4$ ^[69] und $\{\text{LiAs}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\}_3$,^[70] die in kristalliner Form tetramer (**D**) bzw. trimer (**F**) vorliegen. Der dimere Strukturtyp **G** mit einem Li_2As_2 -Cyclus wird auch bei den Arsaniden häufig beobachtet. Als Beispiele können $[(\text{DME})\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2]_2$,^[71] $[(\text{THF})_2\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2]_2$,^[69] $[(\text{Et}_2\text{O})\text{LiAsPh}_2]_2$ ^[72] und erst kürzlich isoliertes $[(\text{THF})_2\text{LiAsHSi}^i\text{Pr}_3]_2$ ^[73] dienen. $(\text{Dioxan})_3\text{LiAsPh}_2$ ^[72] kristallisiert hingegen monomer (**H**). Auffällig ist, daß $\text{LiEH}_2 \cdot 2 \text{DME}$ (mit $\text{E} = \text{As}, \text{P}$)^[58] ebenfalls monomer (**H**) vorliegt, während man für $(\text{LiPH}_2 \cdot \text{DME})_n$ ^[60] eine polymere Kettenstruktur des Typs **A** mit linearen Li-P-Li-Fragmenten findet. Höhere oligomere oder polymere Lithium-silylarsanide des Typs **A**, **B** oder **C** sind noch weitgehend unbekannt (vgl. Abbildung II-4). Nach unseren Recherchen stellt das in Form helicaler, polymerer Ketten vorliegende [1,2-Bis(dimethyl-amino)ethan-*N,N'*]lithium-arsanid^[74] (**B**) das bisher einzig bekannte Beispiel dar.

Durch Umsetzung des von uns neu synthetisierten, sterisch äußerst anspruchsvollen Tri(*tert*-butyl)silylarsans **3** mit einer äquivalenten Menge von *n*-Butyllithium in Dimethoxyethan und anschließender Umkristallisation aus Pentan ist gemäß Gleichung (II-8) dimeres Bis[(dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-tri(*tert*-butyl)silylarsanid] **4** erhältlich. In einer entsprechenden Reaktion des Tri(*tert*-butyl)silylarsans **3** mit *n*-Butyllithium im Lösemittel Tetrahydrofuran und Umkristallisation aus Benzol ist hingegen das polymer vorliegende [(Tetrahydrofuran-*O*)lithium-tri(*tert*-butyl)silylarsanid]_m **5** isolierbar. Die Konstitution beider Derivate wurde anhand von Kristallstrukturanalysen bestätigt. Mit **5** ist es uns gelungen ein Lithium-arsanid-Polymer strukturell aufzuklären, das in Form von einsträngigen helicalen Ketten kristallisiert. Sowohl bei **4** als auch bei **5** führt die Protolyse mit Methanol in Pentan quantitativ zu als Edukt eingesetzten Tri(*tert*-butyl)silylarsan **3** (Gleichung (II-8)).



In Tabelle II-4 sind die IR- und NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **3**, **4** und **5** einander gegenübergestellt. Die Lithiierung des Tri(*tert*-butyl)silylarsans verursacht eine Verschiebung der As-H-Streckschwingungen zwischen 35 cm^{-1} und 58 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen. Im ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind die Resonanzen für die Tri(*tert*-butyl)silyl-Gruppen der Lithium-arsanide aufgrund der Metallierung zu tiefem Feld verschoben.

Tabelle II-4: IR- und NMR-Parameter von $[(\text{DME})\text{LiAs}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]_2$ **4** und $[(\text{THF})\text{LiAs}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]_m$ **5** im Vergleich mit $\text{H}_2\text{AsSi}^t\text{Bu}_3$ **3**.

	$\text{H}_2\text{AsSi}^t\text{Bu}_3$	4	5
IR ^a			
$\nu(\text{As-H})$	2100 2091	2065	2042
$^1\text{H-NMR}$ ^b			
$\delta(\text{AsH})$	1.15	-2.83	-2.48
$\delta(\text{Si}^t\text{Bu})$	1.10	1.42	1.47
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ^b			
$\delta(\text{SiC})$	23.37	24.07	23.88
$\delta(\text{SiCMe}_3)$	30.57	32.23	31.95
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ^b			
$\delta(\text{AsSi}^t\text{Bu})$	31.20	39.20	38.21
$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ^b			
$\delta(\text{LiAs})$	—	3.88	4.87

^a Nujol, CsBr-Scheiben, ν [cm^{-1}]
^b Chemische Verschiebungen δ , Lösemittel [D_6]-Benzol, 30°C

Besonders auffällig ist die große Hochfeldverschiebung des As-H-Signals von **4** und **5** mit Werten von $\delta(^1\text{H}) = -2.83$ bzw. -2.48 gegenüber der As-H-Resonanz des primären Arsans **3**. Die chemischen Verschiebungen für die Lithiumatome im $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegen in einem für Lithium-pentelide erwarteten Bereich. ^[64,71,73]

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von Bis[(dimethoxyethan-*O,O'*)-lithium-tri(*tert*-butyl)silylarsanid] **4** und von [(Tetrahydrofuran-*O*)lithium-tri(*tert*-butyl)silylarsanid]_m **5** erhält man jeweils durch Lagern der eingeeengten Reaktionslösungen bei Zimmertemperatur. Die Molekülstrukturen und die Numerierungsschemata von **4** und **5** sind in Abbildung II-5 dargestellt. Die Atome der durch Symmetrie erzeugten Molekülhälfte von **4** sind durch ein Apostroph gekennzeichnet. Bei **5** sind drei der sich wiederholenden Fragmente eines polymeren, helicalen Strangs abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **4** und **5** finden sich in Tabelle II-5. Verbindung **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, **5** in der ebenfalls zentrischen, monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Wegen der Inversionssymmetrie liegt bei **5** im Kristall ein Racemat aus rechtsdrehenden und linksdrehenden helicalen Strängen vor. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung sind in Kapitel III.3.1 (**4**) bzw. III.3.2 (**5**) zusammengestellt.

Tabelle II-5: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Bis[(dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-tri(*tert*-butyl)silylarsanid] **4** und [(Tetrahydrofuran-*O*)lithium-tri(*tert*-butyl)silylarsanid]_m **5**. Die Atome der durch Symmetrie erzeugten Molekülhälfte von **4** sowie die Atome einer neuen Molekülfolge von **5** sind mit einem Apostroph gekennzeichnet.

	4	5
Li–As	260.9(3)	258.1(4)
Li'–As	259.7(3)	260.8(4)
Li–O1	201.0(4)	190.4(4)
Li–O2	197.2(4)	–
As–Si	231.5(3)	233.8(7)
As–H	154(2)	–
Li...Li'	352.3(7)	490.4(5)
Li–As–Si	122.6(1)	104.9(1)
Li'–As–Si	123.9(1)	107.8(1)
Li–As–Li'	85.2(2)	141.8(1)
As–Li–As'	94.8(2)	128.4(1)

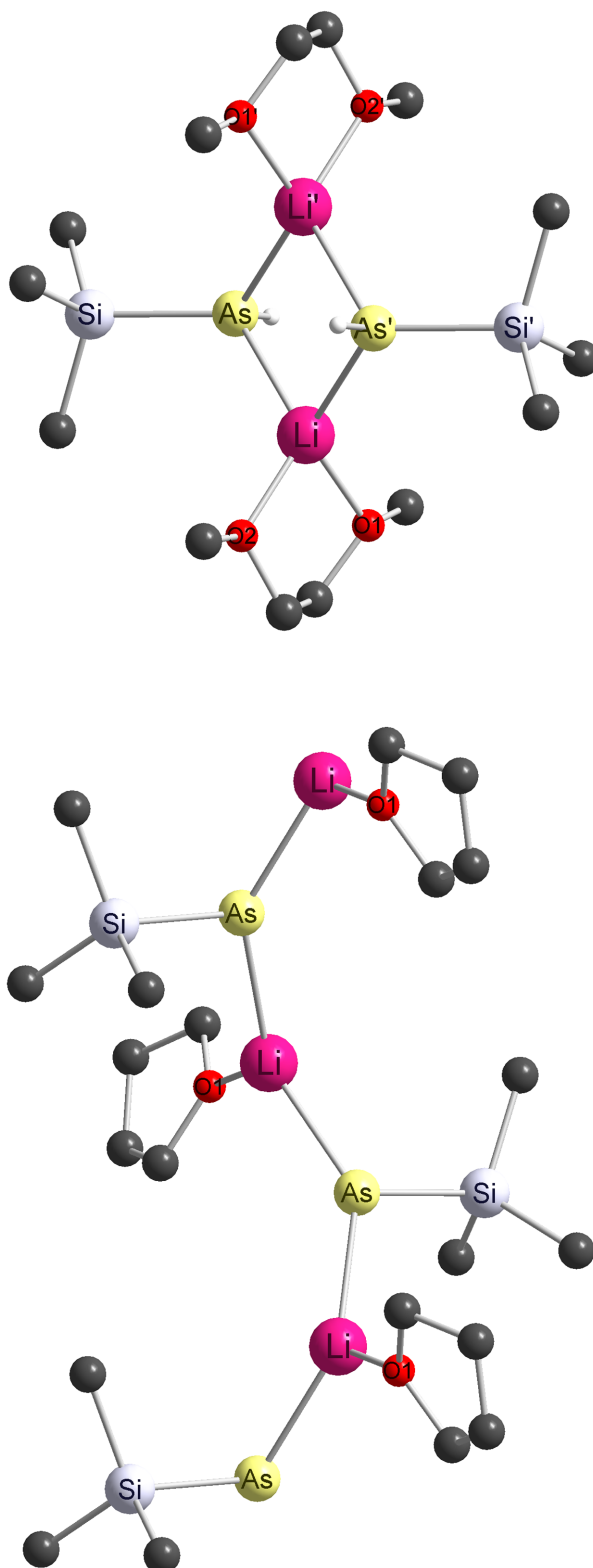


Abbildung II-5: Molekülstruktur und Numerierungsschema von Bis[(dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-tri(*tert*-butyl)silylarsanid] **4** (oben) und [(Tetrahydrofuran-*O*)lithium-tri(*tert*-butyl)silylarsanid]_m **5** (unten). Die Atome der durch Symmetrie erzeugten Molekülhälfte von **4** sind mit einem Apostroph gekennzeichnet. Bei **5** sind drei der sich wiederholenden Fragmente eines polymeren, helicalen Strangs abgebildet. Der besseren Übersicht wegen wurde auf die Wiedergabe der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome und der Methylgruppen der *tert*-Butylreste verzichtet.

Die Wasserstoffatome wurden unter Vorgabe idealer Geometrie am jeweiligen Kohlenstoffatom mitgeführt. Während die am Arsenatom gebundenen Wasserstoffatome von **4** isotrop ohne irgendwelche Einschränkungen verfeinert wurden, konnten die entsprechenden H-Atome von **5** nicht gefunden werden. Für alle Schweratome gelang eine anisotrope Verfeinerung. Bei **5** befindet sich in den von den polymeren Strängen ausgebildeten Hohlräumen pro Elementarzelle ein Benzolmolekül. Die Ortskoordinaten und die isotropen Auslenkungsparameter der Schweratome von **4** sind der Tabelle III-1, von **5** der Tabelle III-2 zu entnehmen.

Zentrales Strukturelement des dimeren Lithium-arsanids **4** ist ein planarer Li_2As_2 -Cyclus, wie er auch schon bei anderen Lithium-arsaniden beobachtet wurde. Sowohl die Lithiumatome als auch die Arsenatome sind verzerrt tetraedrisch umgeben. Bei der polymer vorliegenden Verbindung **5** hingegen findet man bemerkenswerter Weise eine Molekülanordnung in Form von helicalen Strängen.

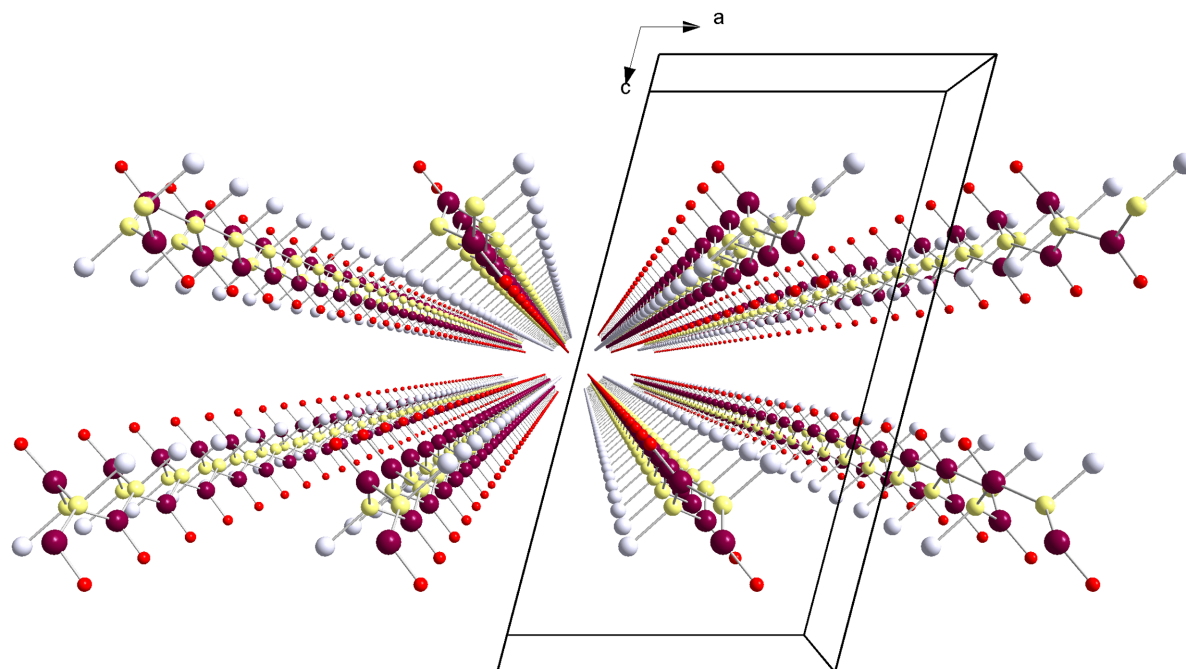


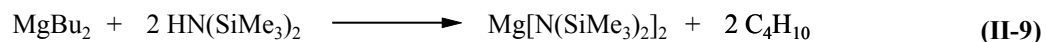
Abbildung II-6: Anordnung der voneinander unabhängigen polymeren, helicalen Stränge von $[(\text{Tetrahydrofuran-}O)\text{lithium-tri}(tert\text{-butyl)silylarsanid}]_m$ **5** in der Aufsicht auf die *ac*-Ebene von $4 \times 50 \times 1$ Elementarzellen. Auf die Wiedergabe der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome wurde verzichtet.

Die in Abbildung II-6 dargestellte Aufsicht auf die ac-Ebene von 4 x 50 x 1 Elementarzellen läßt die Unabhängigkeit der einzelnen in Richtung der b-Achse ausgerichteten Ketten erkennen. **5** stellt damit in der Gruppe der Lithium-arsanide einen seltenen Vertreter für einen Strukturtyp dieser Art dar. Das polymere $[(\text{THF})_2\text{LiPHMes}]_n$ ^[61a] ist ein Beispiel aus der Verbindungsklasse der Lithium-phosphanide mit einer vergleichbaren Molekülstruktur. Die Lithiumatome von **5** sind im Gegensatz zu **4** nur dreifach koordiniert, während die Arsenatome wie bei **4** eine Koordinationszahl von vier aufweisen. Die mittleren Li-As-Bindungslängen von **4** und **5** liegen mit Werten von 260 pm bzw. 259 pm im erwarteten Bereich. Ihre Werte unterscheiden sich trotz unterschiedlicher Koordinationszahlen am Lithiumatom nur geringfügig. Die As-Si-Abstände sind mit 232 pm (**4**) und 234 pm (**5**) im charakteristischen Bereich bereits bekannter Lithium-silylarsanide. Die mittlere Li-O-Bindung des Dimethoxyethan-Adduktes **4** ist mit einem Wert von 199 pm deutlich länger als der Li-O-Abstand der mit Tetrahydrofuran koordinierten Verbindung **5** (190 pm). Die nicht bindenden Li...Li-Abstände betragen bei **4** etwa 352 pm. Aufgrund der polymeren Kettenstruktur von **5** ist dieser Wert mit 490 pm deutlich länger. Der endocyclische Li-As-Li'-Winkel von **4** ist mit 85.2° etwas kleiner als der entsprechende As-Li-As'-Winkel mit 94.8°. Dies ist eine Konsequenz der elektrostatischen Abstoßung der Arsanid-Anionen und der Sperrigkeit der Tri(*tert*-butyl)silyl-Gruppen. Bei **5** besitzt das Lithiumatom mit einer Winkelsumme von 359.8° eine nahezu trigonal planare Koordinationssphäre.

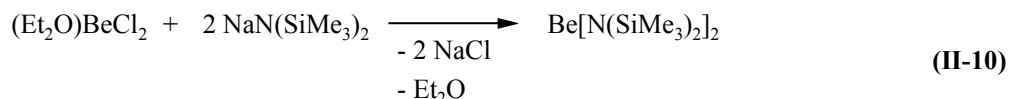
2. Tri(*tert*-butyl)silylpentelide der Erdalkalimetalle

2.1. Übersicht

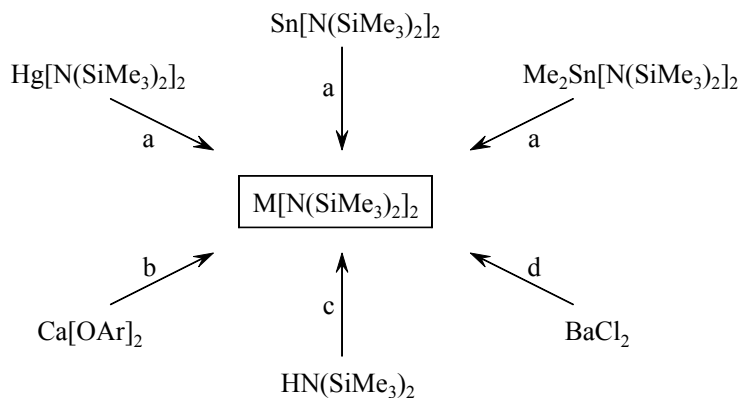
Die aus der Reaktion von Erdalkalimetall und Ammoniak erhältlichen Metall-bis(amide) $M(\text{NH}_2)_2$ sind salzartige Verbindungen^[75] und unlöslich in gewöhnlichen organischen Lösemitteln. Im Jahre 1963 gelang *Juza* und *Schumacher*^[76] die strukturelle Aufklärung der Calcium- und Strontium-Verbindung, während die des Barium-bis(amids) erst 1975 von *Jacobs* und *Hadenfeldt*^[77] erfolgte. Um einerseits die Löslichkeit dieser Erdalkalimetall-Derivate in gängigen organischen Solventien zu erhöhen und andererseits anionische Ladung in α -Position durch einen sterischen Schutz elektronisch stabilisieren zu können,^[32] richtete sich das Interesse mehrerer Forschungsgruppen auf die Synthese der Erdalkalimetall-bis[bis(trialkylsilyl)amide]. Bereits 1963 veröffentlichten *Wannagat* und Mitarbeiter^[78] die Synthese von Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] durch Metallierung von 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan mit Dibutylmagnesium (Gleichung (II-9)).



Bei Zimmertemperatur flüssiges Beryllium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] konnte wenig später von *Bürger*, *Forker* und *Goubeau*^[79] mittels einer Metathesereaktion von (Diethylether-*O*)-Beryllium(II)-chlorid mit zwei Äquivalenten Natrium-bis(trimethylsilyl)amid isoliert werden (Gleichung (II-10)).

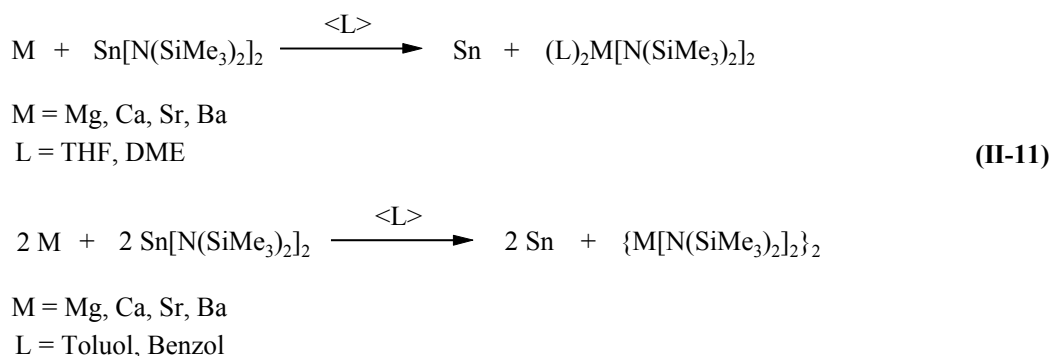


Von den entsprechenden reaktionsträgeren trialkylsilylsubstituierten Calcium-, Strontium- und Barium-Derivaten berichteten erst zwanzig Jahre später mehrere Arbeitsgruppen fast gleichzeitig. In Schema II-2 sind verschiedene Zugangsmöglichkeiten zu den halogenfreien Erdalkalimetall-bis(amiden) dargestellt. *Bradley* und Mitarbeiter gingen erfolgreich von destillierbarem Quecksilber-bis[bis(trimethylsilyl)amid]^[80] als Edukt für eine Metall-Metall-Austauschreaktion aus. Die direkte Metallierung von 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan gelang in siedendem Tetrahydrofuran oder in ammoniakgesättigten Tetrahydrofuran-Lösungen, nicht aber im flüssigen Ammoniak.^[81,82,83,84]



Schema II-2: ^[85] Synthesemöglichkeiten für Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amide].
 Reaktionsbedingungen: (a) Erdalkalimetall M, THF oder Toluol; (b) LiN(SiMe₃)₂, THF; (c)
 Erdalkalimetall M, NH₃-gesättigte THF-Lösungen; (d) NaN(SiMe₃)₂, Ether.

Es wurden auch Synthesewege über die Metathese von Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amiden und Erdalkalimetall-dihalogeniden ^[86,87] gefunden. *Westerhausen* ^[88] und Mitarbeiter entwickelten durch die Transmetallierung von Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen mit dem entsprechenden Erdalkalimetall eine Darstellungsmethode mit hohen Ausbeuten und einer einfachen Reaktionsführung. Bei dieser Synthese erhält man in Abhängigkeit vom verwendeten Lösemittel die monomeren Bis(ether)-Komplexe der Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amide] oder dimere Derivate ohne komplexierende Neutralliganden (Gleichung (II-11)). Die Anzahl der koordinierten Tetrahydrofuran- bzw. Dimethoxyethan-Moleküle ist unabhängig sowohl von der Zähnigkeit des Ethers, als auch von der Größe des Metallzentrums.



Aufgrund des wachsenden Interesses an der Chemie der Erdalkalimetalle wurden in jüngster Zeit ab-initio SCF-Berechnungen zur geometrischen Struktur von solvensfreien monomeren und dimeren Erdalkalimetall-Verbindungen des Typs MR₂ (R = F, OH, NH₂, CH₃) ^[89,90,91] und M₂R₄ (R = H, PH₂) ^[92,93,94] angestellt.

Bezüglich der monomeren Verbindungen wird die Abnahme der R-M-R-Winkel vom Magnesium zum Barium vorausgesagt. Obwohl in diesen Berechnungen koordinierende Neutralliganden, wie Tetrahydrofuran oder Dimethoxyethan, vernachlässigt werden, stimmen sie in ihrer Tendenz mit den experimentellen Beobachtungen überein. Beispielsweise findet man für das Bis(tetrahydrofuran-*O*)magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]^[80] einen N-M-N-Winkel von 128°, während der entsprechende Winkel im Bariumderivat^[84] mit 117° deutlich kleiner ist. In der Literatur werden diese nach dem Gillespie-Nyholm-Konzept unerwarteten Molekülstrukturen erklärt mit einer d-Orbitalbeteiligung des Erdalkalimetallatoms^[95] und einer damit bevorzugten sd-Hybridisierung der M-R-Bindung, mit dem Modell der ‚reversen Polarisation‘^[96] der weichen Dikationen durch die relativ harten Anionen sowie bei weichen Anionen mit der Berücksichtigung der intramolekularen van-der-Waals-Anziehung der Liganden.^[97]

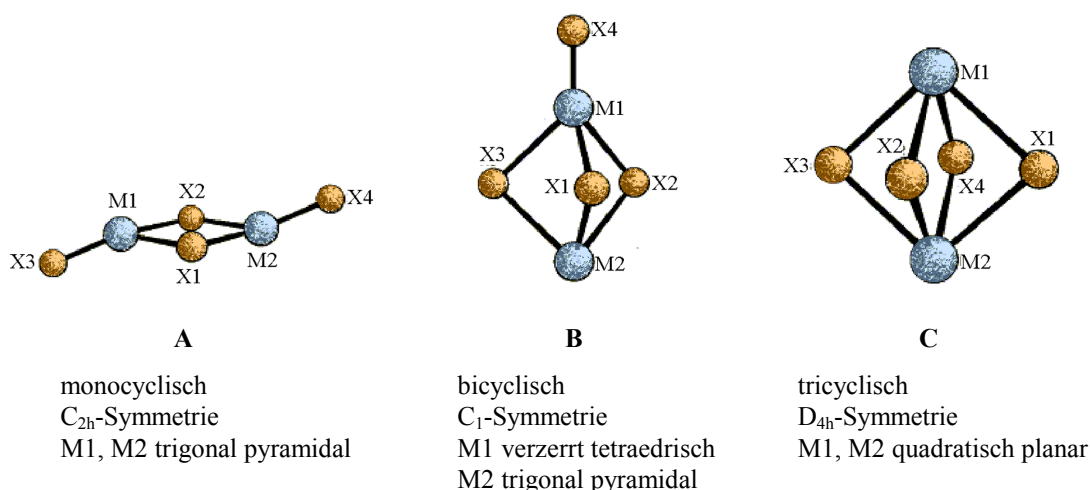
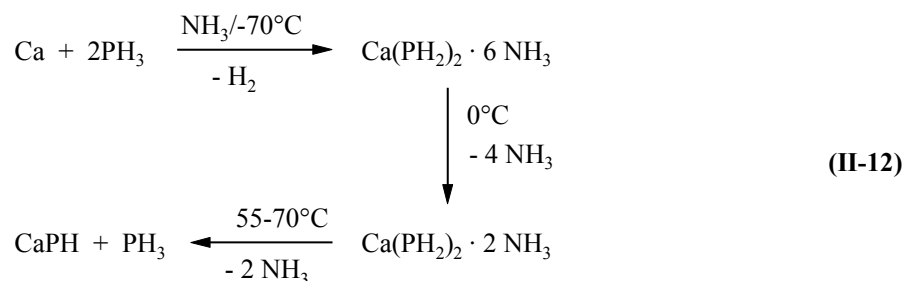


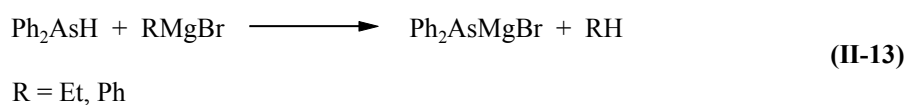
Abbildung II-7: Nach ab-initio SCF-Berechnungen^[93,94] erwartete geometrische Grundkörper für die dimeren Erdalkalimetall-bis(phosphanide) M₂(PH₂)₄.

Die ab-initio SCF-Berechnungen bezüglich der dimeren Erdalkalimetall-bis(phosphanide) M₂(PH₂)₄^[33b] ergeben im Falle des Magnesiums ein Energieminimum für die Ausbildung des monocyclischen Isomers vom Typ H₂P-M(μ-PH₂)₂M-PH₂ **A** mit C_{2h}-Symmetrie. Für die schweren homologen Calcium- und Strontium-Verbindungen ist die energetisch günstigste Form der bicyclische Strukturtyp H₂P-M(μ-PH₂)₃M **B** mit C₁-Symmetrie. Für das Bariumderivat sollte jedoch die tricyclische Struktur Ba(μ-PH₂)₄Ba **C** mit D_{4h}-Symmetrie bevorzugt sein (vgl. Abbildung II-7).

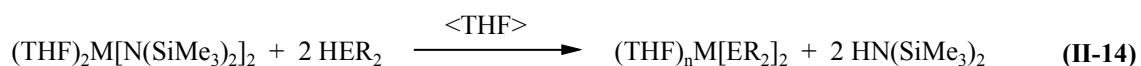
Die Grundkomponente CaPH wurde im Jahre 1942 veröffentlicht. *Legoux* metallierte Phosphan mit Calcium im flüssigen Ammoniak und zersetzte das erhaltene $(\text{H}_3\text{N})_2\text{Ca}(\text{PH}_2)_2$ bei etwa 70°C (Gleichung (II-12)).^[98]



Die erste Erdalkalimetall-Verbindung mit dem schweren homologen Arsen konnte von *Job, Reich* und *Vergnaud*^[99] bereits 1924 isoliert werden. Sie erhielten schwerlösliches und instabiles Magnesium-diphenylarsanid-bromid durch Umsetzung von Ethylmagnesiumbromid mit Diphenylarsan (Gleichung (II-13)). Einige Jahre später bestätigten *Blicke* und *Oneto*^[100] diese Metallierungsreaktion, indem sie Phenylmagnesiumbromid als Edukt verwendeten.



Stone und *Burg*^[101] berichteten 30 Jahre später von der Synthese des Calcium-bis(arsanids) durch die Reaktion von Arsan mit Calcium in flüssigem Ammoniak. Anfang der neunziger Jahre gelang es *Westerhausen* und Mitarbeitern durch die Umsetzung von Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amide] mit zwei Äquivalenten Bis(trimethylsilyl)phosphan bzw. -arsan, einen einfachen Syntheseweg für trialkylsilyl-substituierte Erdalkalimetall-bis(phosphanide) und -bis(arsanide) vorzustellen (Gleichung (II-14)).^[33,55,102,103] Die Isolierung eines Barium-bis(arsanids) gelang erst durch die Metallierung des Bis(dimethyl-*tert*-butyl)silylarsans anstelle des Bis(trimethylsilyl)arsans.^[104]

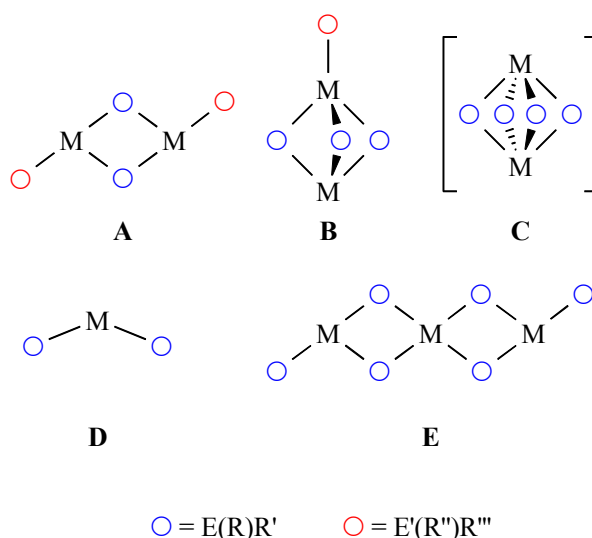


M/n = Mg/2, Ca/4, Sr/4, Ba/4 E = P R = SiMe₃

M/n = Mg/2, Ca/4, Sr/4 E = As R = SiMe₃

M/n = Ba/4 E = As R = SiMe₂^tBu

Im Unterschied zu den entsprechenden Amiden ist die Anzahl der koordinierten Ethermoleküle nicht unabhängig von der Größe des Metallzentrums. Mit steigendem Ionenradius nimmt die Zahl der an das Metall gebundenen Lösungsmittelmoleküle zu (vgl. Gleichung (II-14)).^[33b] Die Verwendung von sterisch anspruchsvollem Trialkylsilyl-Substituenten fand großes Interesse, da diese Verbindungsklasse eine erhöhte Löslichkeit in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln aufweist, die Charakterisierung durch das enthaltene Siliciumatom als NMR-Sonde erleichtert wird, Polymerisationen vermieden werden und der sterische Anspruch der Substituenten leicht verändert werden kann. Aus diesem Grund konnten in den folgenden Jahren von *Westerhausen* und Mitarbeitern durch Metallierung anderer alkylsubstituierter Phosphanide und Arsanide zahlreiche homoleptische und heteroleptische trialkylsilylsubstituierte Erdalkalimetall-pentelide mit den in Schema II-3 abgebildeten monomeren, dimeren und trimeren Strukturen isoliert werden.^[25,29,33b,34,105,106]



Schema II-3: Bisher gefundene Strukturtypen homoleptischer und heteroleptischer Erdalkalimetall-pentelide (E = P, As). Koordinierende Neutralliganden sind nicht eingezeichnet.

Bei den monomeren, homoleptischen Verbindungen findet man je nach Anzahl und Zähigkeit der an das Metallatom gebundenen Neutralliganden unterschiedliche Winkel für das E-M-E-Fragment. Damit ist eine Abweichung von der Linearität nicht nur bei den Erdalkalimetall-bis(amiden), sondern auch bei den Phosphaniden und Arsaniden des Typs $L_nM[E(R)R']_2$ (**D**) zu beobachten.

Dimere Erdalkalimetall-bis(phosphanide) und -bis(arsanide) (**A** bzw. **B**) konnten in einigen Fällen durch Lösen der entsprechenden monomeren Solvensaddukte (**D**) in Toluol oder Benzol erhalten werden. Darüberhinaus war in diesen aromatischen Lösemitteln NMR-spektroskopisch ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen der monomeren (**D**) und der dimeren Form (**A** bzw. **B**) nachweisbar.^[93,94,107] Der sterische Anspruch der Trialkylsilyl-Substituenten beeinflusst hierbei den gefundenen Strukturtyp (**A** oder **B**).^[33] Bezüglich heteroleptischer Erdalkalimetall-Derivate ließen sich bisher bei der stufenweisen Metallierung der Trialkylsilylphosphane HP(R)R' (mit $\text{R/R'} = \text{SiMe}_3/\text{SiMe}_3$,^[43] $\text{H/Si}^i\text{Pr}_3$ ^[94]) mit Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amid] nur Verbindungen mit einem Amid/Phosphanid-Verhältnis von 1/1^[25,94,108,109] (**A**) und 1/3^[25] (**B**) darstellen. Das etherfreie trimere Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid]^[110] (**E**) stellt bis heute das einzige Beispiel sowohl für donorfrequente Erdalkalimetall-bis(phosphanide) und -arsanide als auch für homometallische, dreikernige Erdalkalimetall-Pentel-Komplexe dar. Die schwereren Erdalkalimetall-bis(phosphanide) und bis(arsanide) von Calcium, Strontium und Barium ohne koordinierende Neutralliganden schieden sich als unlösliche Feststoffe ab und verhinderten damit bis heute deren strukturelle Charakterisierung.

Somit sind für diese Erdalkalimetall-pentelide in Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsbedingungen und den verwendeten Trialkylsilyl-Substituenten völlig unterschiedliche Strukturtypen zu finden. Im Vergleich mit den durch die ab initio SCF-Berechnungen für $\text{M}_2(\text{PH}_2)_4$ bevorzugten geometrischen Grundkörpern lassen sich aber im Falle des Magnesiums, Calciums und Strontiums weitgehende Übereinstimmungen feststellen. Der für das schwerere homologe Barium-bis(phosphanid) vorausgesagte tricyclische Strukturtyp **C** konnte hingegen noch nicht experimentell bestätigt werden. Der sterische Anspruch des Substituenten am Phosphoratom erzwang bisher die Annahme der monocyclischen dimeren Struktur **A**^[93,104,108] oder der bicyclischen dimeren Struktur **B**.^[25]

Trialkylsilyl-substituierte Pentelide der schweren Erdalkalimetalle sind aber nicht nur auf Grund ihrer unerwarteten Strukturen im Festkörper und in Lösung, sondern auch wegen ihrer hohen Reaktivität von zunehmenden Interesse (vgl. Schema II-4).^[33] So führen die Reaktionen der Erdalkalimetall-bis(amide) mit Cyclopentadieniden zu den entsprechenden Erdalkalimetallocenen.^[111]



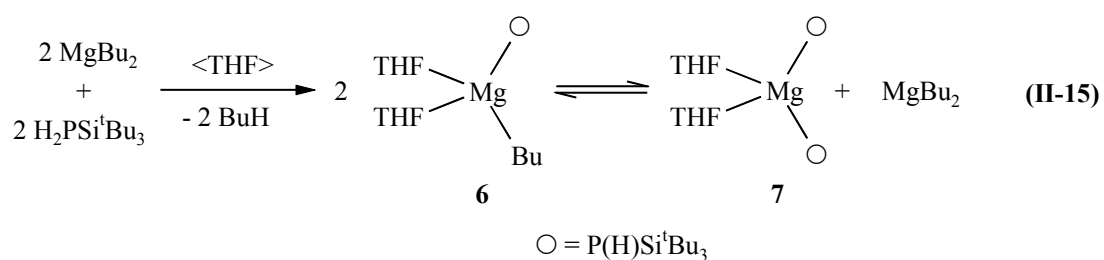
Durch Umsetzung mit 6,6-Dimethylfulven konnten erstmals alkenylsubstituierte Erdalkalimetalloccene dargestellt werden.^[112] Auf Reaktionen der Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amide] und ihrer entsprechenden Phosphanide mit Benzonitril folgen 1,3-Verschiebungen der Trimethylsilylgruppen; dies konnte bei der Synthese der Erdalkalimetall-bis[*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinate]^[113] und der -bis[1,3-bis(trimethylsilyl)-2-phenyl-1-aza-3-phosphapropenide]^[104,114] beobachtet werden. Ferner entstehen bei Reaktionen von $M[P(SiMe_3)_2]_2$ ($M = Ca, Sr, Ba$) mit Diphenylbutadiin durch 1,3-Wanderungen der Trimethylsilylgruppen von einem Phosphoratom zu einem Kohlenstoffatom Erdalkalimetall-phospholide.^[115] In jüngster Zeit gelang durch einen ähnlichen Mechanismus die Synthese der ersten halogenfreien Erdalkalimetall-arsolide ausgehend von $M[As(H)Si^iPr_3]_2$ ($M = Ca, Sr$) und Diphenylbutadiin.^[105] Die Umsetzung von Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] mit Tris(trimethylsilylmethyl)alan führte neben Bis(trimethylsilylmethyl)aluminium-bis(trimethylsilyl)amid zum dimeren Calcium-bis(trimethylsilyl)amid-tetrakis(trimethylsilylmethyl)aluminat.^[116]

Ein weiterer Reaktionstyp, abhängig von den pK_s -Werten der Verbindungen $\text{HE}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$), sind Metallierungen von Substanzen mit saureren Wasserstoffatomen wie Alkoholen^[33], Thiolen,^[117] Selenolen^[33,118,119] und Tellurolen.^[119,120]

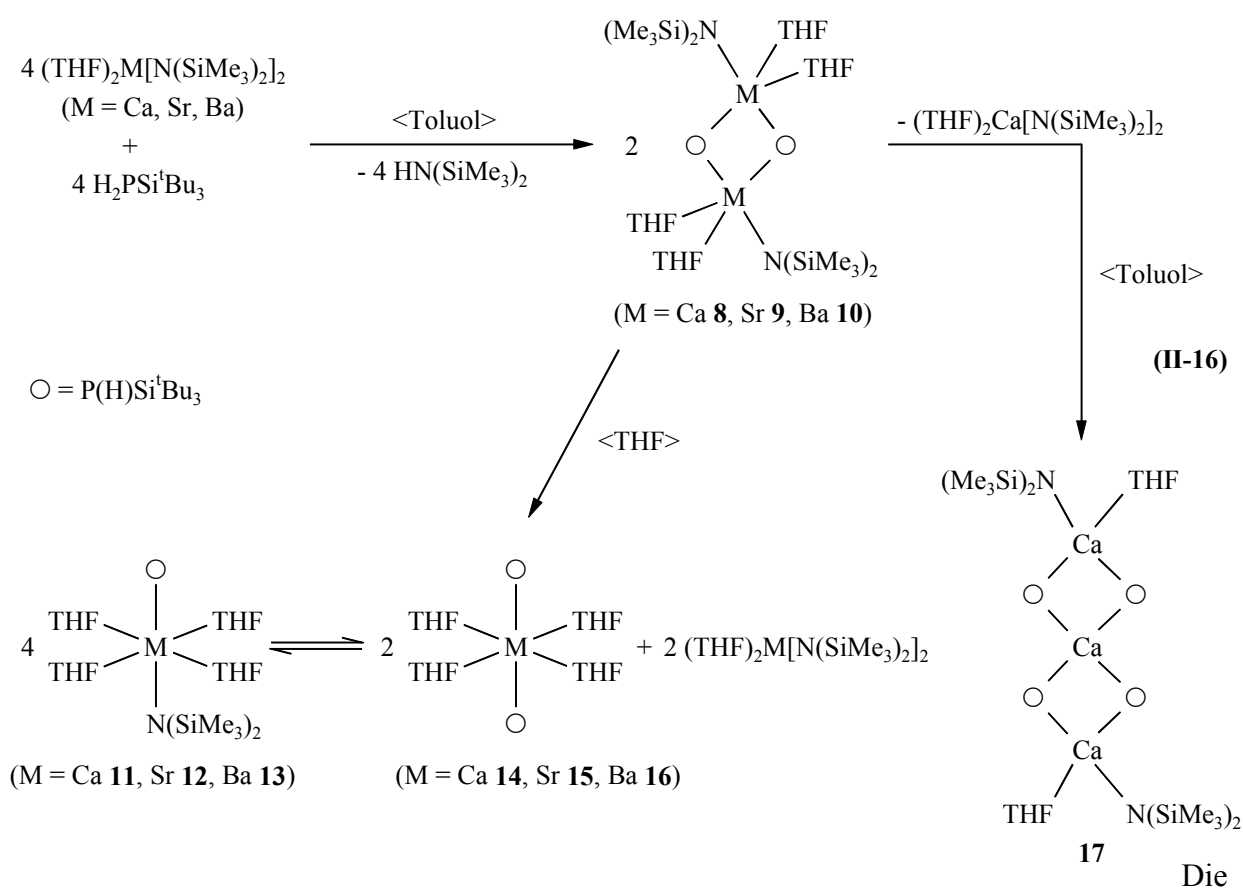
2.2. Darstellung

Um in gängigen organischen Solventien lösliche Erdalkalimetall-penteldiide darzustellen, sollten sich als Edukte monosilylierte Pentelane mit sperrigen Alkylgruppen wie beispielsweise das aufwendig herzustellende Tri(*tert*-butyl)silylphosphan^[50] und –arsan (Kapitel 1.3) eignen. Die Tri(*tert*-butyl)silyl-Einheit ist eine der bevorzugtesten Gruppen,^[5] welche negative Ladung stabilisieren und reaktive Zentren effektiv schützen kann. Tri(*tert*-butyl)silyl-substituierte Erdalkalimetall-Pentel-Derivate sind bis heute eine noch völlig unbekannte Substanzklasse. Bei der stufenweisen Metallierung dieser primären Pentelane hoffen wir Derivate isolieren zu können, die als Synthone für die Darstellung neuer Erdalkalimetall-Pentel-Polyeder dienen. In diesem Zusammenhang berichten wir hier von der Synthese neuer homoleptischer und heteroleptischer Erdalkalimetall-phosphanide des Magnesiums, Calciums, Strontiums und Bariums. Bei unseren Umsetzungen mit Tri(*tert*-butyl)silylarsan wählten wir direkte Synthesewege zu den in den Kapiteln 3–5 beschriebenen Erdalkalimetall-Arsen-Käfigen und haben auf die Isolierung entsprechender Erdalkalimetall-Arsanide verzichtet.

Bei der Metallierung des Tri(*tert*-butyl)silylphosphans^[50] mit Dibutylmagnesium in Tetrahydrofuran geht man von einer äquimolaren Umsetzung aus und erhält auf diese Art zunächst heteroleptisches monomeres Bis(tetrahydrofuran-*O*)magnesium-butanid-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid **6**, das gemäß Gleichung (II-15) im Gleichgewicht mit homoleptischem Bis(tetrahydrofuran-*O*)magnesium-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **7** und Dibutylmagnesium steht.



Die Angabe des Tetrahydrofuran-Gehaltes von **6** und **7** erfolgt in Anlehnung an bereits beschriebene Phosphanide.^[33,102] Unsere Untersuchungen, entsprechende Magnesium-Derivate im Lösemittel Toluol als homoleptische oder heteroleptische Phosphanide ohne koordinierende Neutralliganden zu stabilisieren, führten zu keinen eindeutigen Ergebnissen. Derartige Verbindungen neigen dazu, polymer, unlöslich und schlecht charakterisierbar anzufallen. Da für die schwereren Erdalkalimetalle wie Calcium, Strontium und Barium keine stabilen Dialkylverbindungen bekannt sind, ist man zur Darstellung von Phosphaniden auf einen anderen Reaktionsweg als in Gleichung (II-15) beschrieben angewiesen.

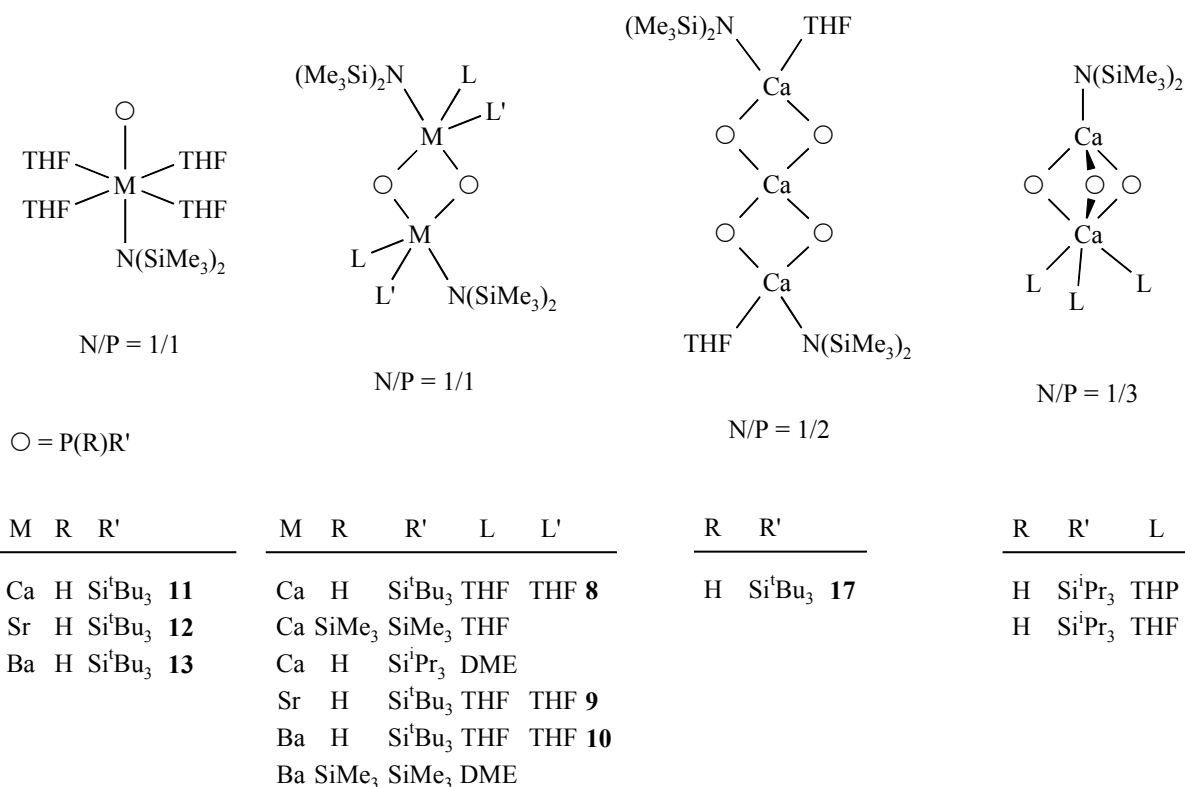


Umsetzung äquimolarer Mengen von $(\text{THF})_2\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($\text{M} = \text{Ca, Sr und Ba}$)^[33,88] mit Tri(*tert*-butyl)silylphosphan^[50] in Toluol führt quantitativ gemäß Gleichung (II-16) zu den heteroleptischen, dimeren Verbindungen $\{(\text{THF})_2\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2][\mu\text{-P}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]\}_2$ (mit $\text{M} = \text{Ca } \mathbf{8}$,^[28] $\text{Sr } \mathbf{9}$ ^[29] und $\text{Ba } \mathbf{10}$ ^[25]), die einen zentralen M_2P_2 -Ring aufweisen. Nach dem Lösen in Tetrahydrofuran beobachtet man NMR-spektroskopisch sowohl die Monomerisierung zu $(\text{THF})_4\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2][\text{P}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]$ ($\text{M} = \text{Ca } \mathbf{11}$,^[28] $\text{Sr } \mathbf{12}$ ^[29] bzw. $\text{Ba } \mathbf{13}$ ^[25]) als auch die Dismutierung in die homoleptischen Komplexe $(\text{THF})_4\text{M}[\text{P}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]_2$ ($\text{M} = \text{Ca } \mathbf{14}$,^[28] $\text{Sr } \mathbf{15}$ ^[29] bzw. $\text{Ba } \mathbf{16}$ ^[25]) und Bis(tetrahydrofuran-*O*)erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amid].

Von den Verbindungen **8**, **9** und **10** sind in Lösung mehrere Isomere zu beobachten, die Zuordnung der NMR-Daten zu spezifischen Isomeren ist aber nicht möglich. Im Falle des Bariums konnte die Konstitution des Komplexes **10** durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden, jedoch ließ sich nur das zentrosymmetrische Isomer aus Toluol kristallisieren (vgl. Kapitel 2.4). Die Angabe des THF-Gehaltes aller anderen in Gleichung (II-16) gezeichneten ein- bzw. zweikernigen Erdalkalimetall-Derivate erfolgen in Anlehnung an bereits beschriebene Erdalkalimetall-phosphanide.^[33] Der Stickstoffwert der Elementaranalyse von **8** ist wegen Nitrid- und/oder Nitratbildung nicht aussagekräftig.

Ohne die Stabilisierung der monomeren Komplexe durch neutrale Coliganden treten für das Calcium-Derivat **8** Folgereaktionen auf. In Toluollösung beobachtet man gemäß Gleichung (II-16) die Bildung des dreikernigen Komplexes Bis(tetrahydrofuran-*O*)tricalcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **17**^[28] und von Bis-(tetrahydrofuran)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]. Während **8** analysenrein darzustellen ist, enthält **17** immer wechselnde Anteile von **8**. Die Konstitution der Molekülstruktur von **17** wurde durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt (vgl. Kapitel 2.4). Der Komplex läßt sich aus drei kantenverknüpften Tetraedern aufgebaut beschreiben. Die Metallzentren sind vierfach koordiniert, wobei die Koordinationssphäre der äußeren Metallatome durch Tetrahydrofuran-Liganden vervollständigt wird. Eine wie in **17** beobachtete Struktur konnte hier erstmals nachgewiesen werden. Eine ähnliche Struktur weist bisher nur homoleptisches, trimeres Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid]^[110] auf, allerdings befinden sich die äußeren Metallatome wegen der fehlenden THF-Koordination in einer fast trigonal planaren Koordinationssphäre (vgl. Schema II-3). Der dreikernige Calcium-Komplex **17** stellt offensichtlich eine bisher unerkannte Zwischenstufe bei der Synthese von Erdalkalimetall-Pentel-Käfigen dar (vgl. Kapitel 3). Sowohl mit Strontium als auch mit Barium war die Bildung einer entsprechenden Verbindung bisher nicht zu beobachten.

In Schema II-5 sind die Strukturen von heteroleptischen Erdalkalimetall-amid-phosphaniden mit Amid/Phosphanid-Verhältnissen von 1/1, 1/2 und 1/3 einander gegenübergestellt.



Schema II-5: Bisher isolierbare heteroleptische Erdalkalimetall-amid-phosphanide mit Amid/Phosphanid-Verhältnissen N/P von 1/1^[25,28,29,121], 1/2^[28] und 1/3.^[25,94]

In allen diesen Verbindungen treten die Amid-Liganden terminal und die Phosphanid-Substituenten verbrückend auf. Diese Derivate können als Synthone für die Darstellung von Erdalkalimetall-Phosphor-Polyedern aufgefasst werden, von denen wir in Kapitel 3 berichten werden. Im Fall eines Amid/Phosphanid-Verhältnisses von 1/1 allerdings unter gleichzeitiger Bildung von Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amid], im Fall eines Verhältnisses von 1/2 unter Verlust von 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan und im Fall eines Verhältnisses von 1/3 unter Abspaltung von Trialkylsilylphosphan.

2.3. Spektroskopische Charakterisierung

IR-Spektroskopie

Die in Tabelle II-6 zusammengestellten IR-Daten für das P-H-Fragment der metallierten Verbindungen **8**, **9**, **10** und **17** zeigen in der Reihe von Calcium zum Barium eine Verschiebung um 39 cm⁻¹ bis 70 cm⁻¹ zu niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich zur PH₂-Gruppe des Tri(*tert*-butyl)silylphosphans.

Tabelle II-6: IR-Daten (Nujol, CsBr-Scheiben, ν [cm^{-1}]) des P-H-Fragments von **8**, **9**, **10** und **17** im Vergleich zum Tri(*tert*-butyl)silylphosphan^[50]

Verbindung	$\nu(\text{P-H})$
$\text{H}_2\text{PSi}^t\text{Bu}_3$	2295
$\{(\text{THF})_2\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2][\mu\text{-P}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]\}_2$ 8	2256
$(\text{THF})_2\text{Ca}_3[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2[\mu\text{-P}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]_4$ 17	2240
$\{(\text{THF})_2\text{Sr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2][\mu\text{-P}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]\}_2$ 9	2232
$\{(\text{THF})_2\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2][\mu\text{-P}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]\}_2$ 10	2225

Diese zum Teil starke Abnahme der Wellenzahl für die P-H-Valenzschwingung läßt eine erhöhte Reaktivität hinsichtlich weiterer Metallierungsreaktionen erahnen, von der wir in den nachfolgenden Kapiteln berichten werden.

NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Daten für die zwei- bzw. dreikernigen Erdalkalimetallphosphanide **8**, **9**, **10** und **17** sind in Tabelle II-7, für die heteroleptischen, monomeren Verbindungen **6**, **11**, **12** und **13** in Tabelle II-8 und für die homoleptischen, monomeren Derivate **7**, **14**, **15** und **16** in Tabelle II-9 zu finden. Abbildung II-8 ermöglicht einen Vergleich der in den ^{31}P -NMR-Spektren beobachteten Kopplungsmuster für die Phosphanid-Liganden dieser Verbindungen. Für **8** findet man in der Toluollösung zwei verschiedene Isomere im Verhältnis 4:1 und für **10** drei Hauptisomere im Verhältnis 7:1:3 (vgl. Abbildung II-8). Das Isomer von **9** und zwei weitere Isomere von **10** sind nur von sehr geringer Intensität. In allen Derivaten zeigen die an die Phosphoratome gebundenen H-Atome auffällige Tieffeldverschiebungen, wobei die Wasserstoffatome der terminalen Phosphanid-Substituenten in den monomeren Verbindungen stärker abgeschirmt sind. Wie im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man auch in den Protonenspektren der dimeren Erdalkalimetall-amidphosphanide von Calcium **8** und Strontium **9** sowie für das dreikernige Calcium-Derivat **17** AA'XX'-Spinsysteme. Für die heteroleptischen, monomeren Erdalkalimetall-Derivate **6**, **11**, **12** und **13** findet man ein AX-Spinsystem (Abbildung II-8).

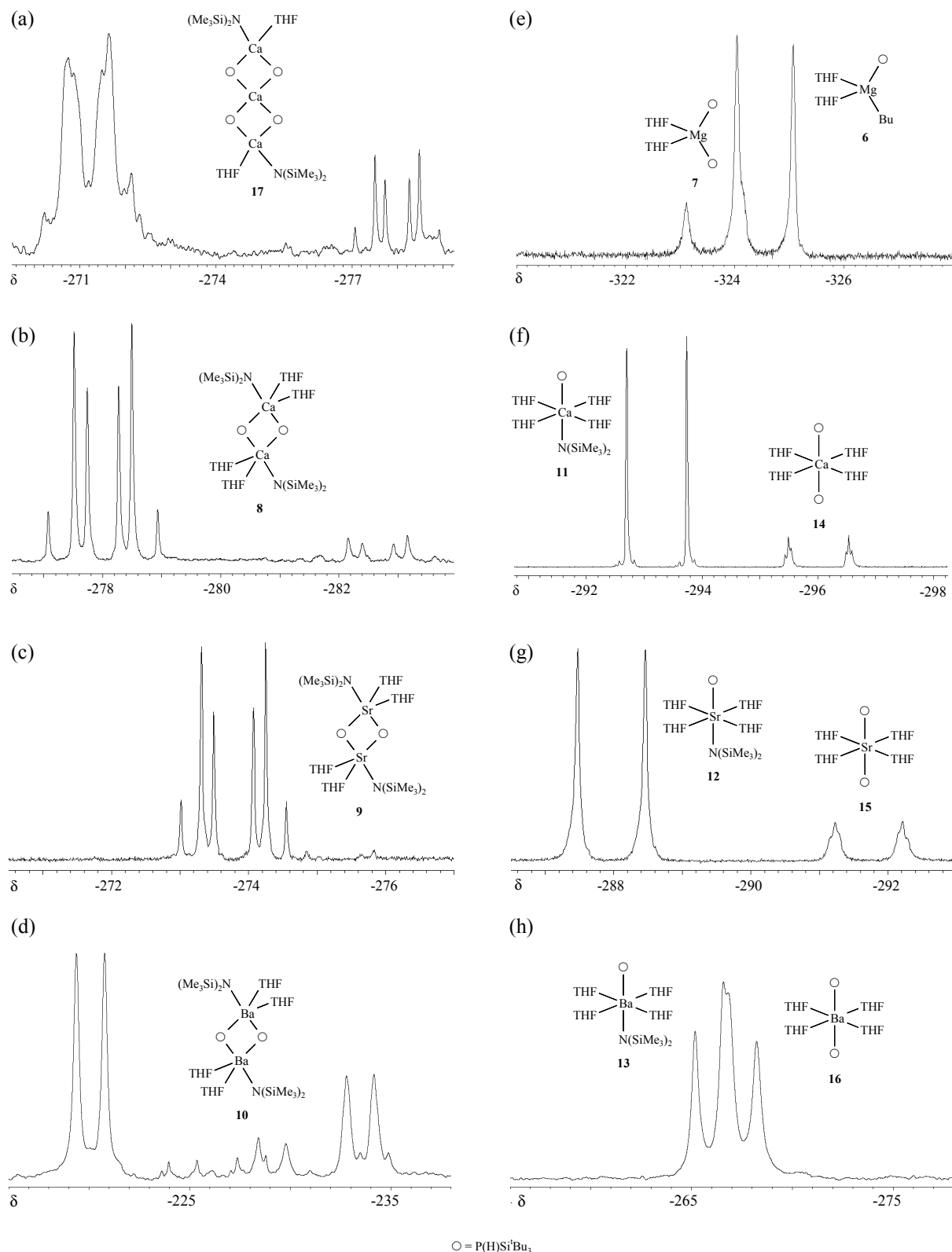


Abbildung II-8: (a) ^{31}P -NMR-Spektrum von **17** in Toluol (links), rechts erkennt man noch vorhandenes **8**. Näheres siehe Text. (b-d): ^{31}P -NMR-Spektrum von **8**, **9**, **10** nach dem Lösen in Toluol. Bei **8** erkennt man zwei Isomere; bei **10** drei Hauptisomere; bei **9** ist das Isomer von sehr geringer Intensität. (e) ^{31}P -NMR-Spektrum von **7** (links) und **6** (rechts) in Tetrahydrofuran. (f-h) ^{31}P -NMR-Spektrum von **11**, **12** bzw. **13** (links) und **14**, **15** bzw. **16** (rechts) nach Lösen von **8**, **9** bzw. **10** in Tetrahydrofuran. (Meßparameter der ^{31}P -NMR-Spektren von (a-h): 30°C, 161,80 MHz).

Tabelle II-7: NMR-Parameter der zwei- bzw. dreikernigen Erdalkalimetall-amid-phosphanide $\{(THF)_2Ca[N(SiMe_3)_2][\mu-P(H)Si^iBu_3]\}_2$ **8**, $(THF)_2Ca_3[N(SiMe_3)_2]_2[\mu-P(H)Si^iBu_3]_4$ **17** $\{(THF)_2Sr[N(SiMe_3)_2][\mu-P(H)Si^iBu_3]\}_2$ **9** und $\{(THF)_2Ba[N(SiMe_3)_2][\mu-P(H)Si^iBu_3]\}_2$ **10** im Vergleich mit $H_2PSi^iBu_3$ ^[50] (chemische Verschiebungen δ , Kopplungskonstante J [Hz], 30°C).

	$H_2PSi^iBu_3$	8	17	9^a	10
¹H-NMR^b					
δ (PH)	1.15	-1.04/-0.61	-0.84	-1.26	-1.27/-1.04/-0.99
δ (SiMe ₃)	–	0.37	0.46	0.31	0.32
δ (PHSi ⁱ Bu ₃)	1.09	1.29	1.31	1.30	1.33
δ (THF)	–	1.52	1.44	1.39	1.36
δ (THF)	–	3.59	3.88	3.73	3.58
¹³C{¹H}-NMR^b					
δ (SiMe ₃)	–	5.99	6.20	5.91	5.42
δ (PHSiC)	23.08	23.64	23.71	23.74	24.05
δ (PHSiCMe ₃)	30.70	31.67	31.93	31.82	31.87
δ (THF)	–	24.80	25.03	24.92	24.98
δ (THF)	–	69.60	69.39	69.17	68.61
³¹P-NMR^c					
Spinsystem	AX ₂	AA'XX'	AA'XX'	AA'XX'	AA'XX'
δ (PHSi ⁱ Bu ₃)	-263.8	-278.0/-282.7	-271.1	-273.7	-220.1/-229.1/-233.5
¹ J(PH)	185.5	160/163	162	152.8	153/150/152
² J(PP)	–	106/115	104	79	n.b.
³ J(PH)	–	-1/-1	-16	1	n.b.
⁴ J(HH)	–	0/0	0	0	n.b.

^a Es wird ein Isomer mit sehr geringer Intensität bei $\delta(^{31}P) = -275.3$ beobachtet; die hier angegebenen Daten beziehen sich auf das Hauptisomer.

^b Messung wurde in [D₆]Benzol durchgeführt.

^c Messung wurde in undeutertem Toluol durchgeführt.

Aufgrund der geringeren Auflösung im ³¹P-NMR-Spektrum ist das AA'XX'-Kopplungsmuster der monomeren Bisphosphanide von Magnesium **7**, Calcium **14** und Strontium **15** nur im ¹H-NMR-Spektrum deutlich erkennbar. Bei dem dreikernigen Komplex **17** liegen die Kopplungen über das mittlere Calciumatom hinweg unterhalb der Auflösung des ³¹P-NMR-Spektrums, so daß nur eine Linienverbreiterung resultiert. Entgegen unserer Erwartungen sind bei den Barium-Phosphaniden **10** und **16** die ²J(P,P) Kopplungskonstanten kleiner als 3 Hz und nicht auflösbar. Aus diesem Grund lassen sich für diese Verbindungen keine AA'XX'-Spinsysteme beobachten.

Tabelle II-8: NMR-Parameter der heteroleptischen, monomeren Erdalkalimetall-amid-phosphanide (THF)₂Mg(Bu)[P(H)Si^tBu₃] **6**, (THF)₄Ca[N(SiMe₃)₂][P(H)Si^tBu₃] **11**, (THF)₄Sr[N(SiMe₃)₂][P(H)Si^tBu₃] **12** und (THF)₄Ba[N(SiMe₃)₂][P(H)Si^tBu₃] **13** im Vergleich mit H₂PSi^tBu₃ ^[50] (chemische Verschiebungen δ , Kopplungskonstante J [Hz], 30°C).

	H ₂ PSi ^t Bu ₃	6	11	12	13
¹H-NMR^a					
δ (PH)	1.15	-0.59	-1.68	-1.62	n.b.
δ (SiMe ₃)	–	–	0.13	0.21	0.27
δ (PHSi ^t Bu ₃)	1.09	1.32	1.29	1.39	1.36
δ (THF)	–	1.31	1.52	1.48	1.46
δ (THF)	–	3.67	3.59	3.60	3.56
¹³C{¹H}-NMR^a					
δ (SiMe ₃)	–	–	5.60	5.48	5.46
δ (PHSiC)	23.08	23.55	23.92	23.99	23.99
δ (PHSiCMe ₃)	30.70	31.24	31.77	31.95	31.99
δ (THF)	–	25.12	25.40	24.41	25.47
δ (THF)	–	68.74	67.78	67.84	67.62
³¹P-NMR^b					
Spinsystem	AX ₂	AX	AX	AX	AX
δ (PHSi ^t Bu ₃)	-263.8	-324.4	-293.2	-287.9	-265.2
¹ J (PH)	185.5	166	167	161	150

^a Messung wurde in [D₆]Benzol durchgeführt.
^b Messung wurde in undeutertem Toluol durchgeführt.

In der Reihe vom Magnesium bis zum Barium beobachtet man sowohl bei den dimeren als auch bei den monomeren Erdalkalimetall-Derivaten für die Phosphorsignale der Phosphanid-Liganden eine deutliche Tieffeldverschiebung. Die chemische Verschiebung der terminal gebundenen Phosphoratome weisen im Vergleich zu verbrückend auftretenden Phosphoratomen eine starke Hochfeldverschiebung auf. Auch das dreikernige Calcium-amid-phosphanid **17** zeigt im Vergleich zur zweikernigen Verbindung **8** eine zu hohem Feld verschobene ³¹P-NMR-Resonanz. Die $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte aller untersuchten Derivate liegen jedoch in einem für Tri(*tert*-butyl)silylphosphanide charakteristischen Bereich. Die ¹ $J(\text{P},\text{H})$ -Kopplungskonstanten sind im Vergleich zum Tri(*tert*-butyl)silylphosphan (185.5 Hz) durch die Koordination des Phosphoratoms an ein Erdalkalimetallzentrum mit Werten zwischen 145 und 169 Hz deutlich verkleinert.

Die berechneten $^2J(\text{P,P})$ - und $^3J(\text{P,H})$ -Kopplungen verdienen ein besonderes Augenmerk. Bei stark gewinkelten P–M–P–Fragmenten sind die $^2J(\text{P,P})$ -Werte im Falle des Calciums sogar größer als 100 Hz, während man in den entsprechenden monomeren Bisphosphaniden eine Kopplung von nur etwa 20 Hz findet. Außerdem beobachtet man im dreikernigen Komplex **17** eine ungewöhnlich kleine $^3J(\text{P,H})$ -Kopplung von –16 Hz. Wegen dieser Charakteristika lassen sich die beschriebenen Erdalkalimetall-phosphanide leicht unterscheiden und in Gleichgewichtsreaktionen auch nebeneinander identifizieren.

Tabelle II-9: NMR-Parameter der homoleptischen, monomeren Erdalkalimetall-bisphosphanide $(\text{THF})_2\text{Mg}[\text{P}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]_2$ **7**, $(\text{THF})_4\text{Ca}[\text{P}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]_2$ **14**, $(\text{THF})_4\text{Sr}[\text{P}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]_2$ **15** und $(\text{THF})_4\text{Ba}[\text{P}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]_2$ **16** im Vergleich mit $\text{H}_2\text{PSi}^t\text{Bu}_3$ ^[50] (chemische Verschiebungen δ , Kopplungskonstante J [Hz], 30°C).

	$\text{H}_2\text{PSi}^t\text{Bu}_3$	7	14	15	16
$^1\text{H-NMR}$ ^a					
δ (PH)	1.15	-0.57	-1.83	-1.75	n.b.
δ (PHSi ^t Bu ₃)	1.09	1.33	1.29	1.31	1.30
δ (THF)	–	1.31	1.52	1.48	1.46
δ (THF)	–	3.67	3.59	3.60	3.56
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR ^a					
δ (PHSiC)	23.08	23.57	23.85	23.92	23.61
δ (PHSiCMe ₃)	30.70	31.28	31.79	31.92	31.68
δ (THF)	–	25.12	25.40	25.41	25.47
δ (THF)	–	68.74	67.78	67.84	67.62
$^{31}\text{P-NMR}$ ^b					
Spinsystem	AX ₂	AA'XX'	AA'XX'	AA'XX'	AA'XX'
δ (PHSi ^t Bu ₃)	-263.8	-323.5	-296.0	-291.6	-266.7
$^1J(\text{PH})$	185.5	n.b.	169	158	145
$^2J(\text{PP})$	–	n.b.	17	21	n.b.
$^3J(\text{PH})$	–	n.b.	-1	2	n.b.
$^4J(\text{HH})$	–	0	0	0	n.b.

^a Messung wurde in [D₆]Benzol durchgeführt.
^b Messung wurde in undeutertem Toluol durchgeführt.

2.4. Molekülstruktur von Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)bis[barium-bis(trimethylsilyl)amid-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **10**

Das zentrosymmetrische Isomer von Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)bis[barium-bis(trimethylsilyl)amid-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **10** kristallisiert aus der stark eingegengten und bei 4°C aufbewahrten Reaktionslösung in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ aus. Die verfeinerten Zellparameter sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung sind in Kapitel III.3.14 zusammengestellt.

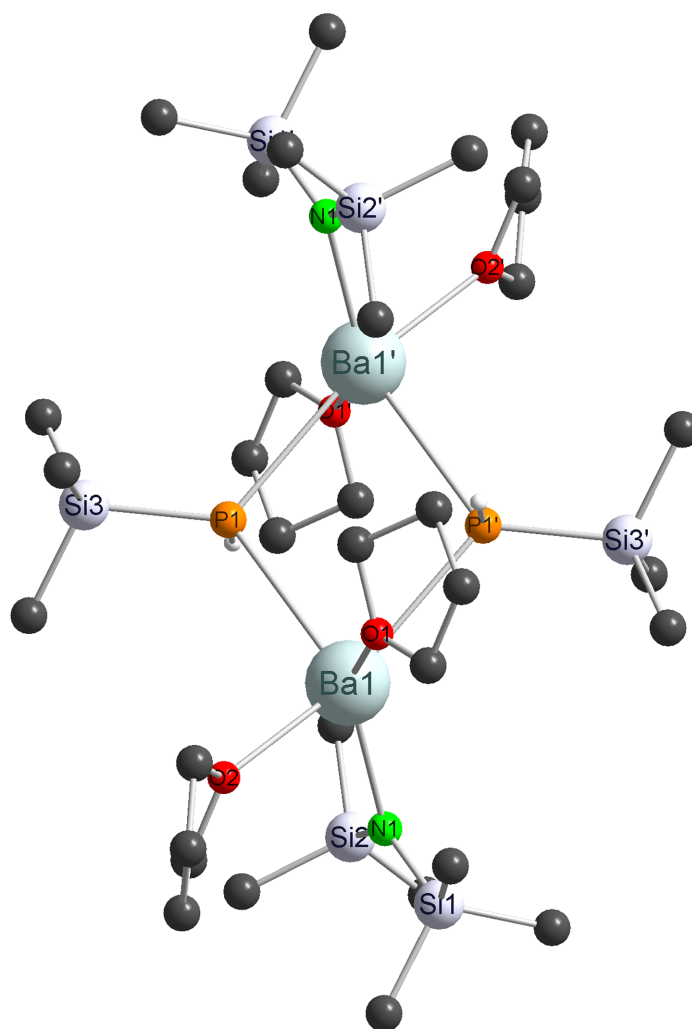


Abbildung II-9: Molekülstruktur und Numerierungsschema von Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)bis[barium-bis(trimethylsilyl)amid-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **10**. Die Methylgruppen der *tert*-Butylreste und die am Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet. Die symmetrieäquivalenten Atome ($-x+1, -y, -z$) sind mit einem Apostroph gekennzeichnet.

Abbildung II-9 zeigt die Molekülstruktur und das Numerierungsschema der dimeren heteroleptischen Verbindung **10**. Die Apostrophe kennzeichnen symmetrieäquivalente Atome. In Tabelle II-10 sind ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **10** aufgeführt. Alle Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden, die Wasserstoffatome wurden unter Vorgabe idealer Geometrie am jeweiligen Kohlenstoffatom mitgeführt. Die Methylgruppen der ^tBu₃Si-Substituenten von **10** sind auf zwei Lagen fehlgeordnet. In diesem Fall konnten wir die am Phosphoratom gebundenen Wasserstoffatome lokalisieren.

Tabelle II-10: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)bis-[barium-bis(trimethylsilyl)amid-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **10**. Die symmetrieabhängigen Atome (-x+1, -y, -z) sind mit einem Apostroph gekennzeichnet.

Ba1-N1	260.1(2)	Ba1-P1	330.27(7)
Ba1-P1'	329.25(7)	Ba1-O1	275.4(2)
Ba1-O2	278.9(2)	N1-Si1	168.5(2)
N1-Si2	167.5(2)	P1-Si3	222.96(9)
P1-Ba1-P1'	73.25(2)	Ba1-P1-Ba1'	106.75(2)
Ba1-P1-Si3	127.92(3)	Ba1'-P1-Si3	124.45(3)
Ba1-N1-Si1	117.6(1)	Ba1-N1-Si2	115.3(1)
Si1-N1-Si2	127.1(2)		

Der Bis(trimethylsilyl)amid-Ligand ist in einer terminalen Position, während der Tri(*tert*-butyl)silylphosphanid-Substituent eine verbrückende Position einnimmt. Aufgrund der kristallographisch vorgegebenen Inversionssymmetrie ist der viergliedrige Ba₂P₂-Ring planar. Die Koordinationszahl von fünf am Erdalkalimetall-Zentrum wird durch die Koordination von zwei Tetrahydrofuran-Liganden erreicht. Das Bariumatom befindet sich in einer verzerrt trigonalen bipyramidalen Umgebung. Die durch den Ba₂P₂-Cyclus hervorgerufene Abweichung von der idealen Geometrie bewirkt die Abwinklung der axialen P1'-Ba1-O2-Achse auf 160°. Die Werte der Ba-N- (260 pm) und die der Ba-P-Bindungslängen (330 pm) liegen im erwarteten Bereich^[33] und sind ähnlich zu den bei {(Me₃Si)₂NBa[μ-P(SiMe₃)₂]}₂^[108] gefundenen Werten. Die Erhöhung der Koordinationszahl des Phosphoratoms von drei auf vier führt zu langen P-Si-Bindungen (223 pm). Die N-Si-Bindungen sind mit Werten von 168 pm erwartungsgemäß kurz. Der große Si-N-Si-Winkel (127.1°) und die Planarität des Amid-Liganden sind eine Folge der sterischen Abstoßung der beiden Trimethylsilyl-Gruppen.^[122]

2.5. Molekülstruktur von Bis(tetrahydrofuran-*O*)tricalcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **17**

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von Bis(tetrahydrofuran-*O*)tricalcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **17** erhielten wir nach wenigen Tagen durch Abkühlen einer bei Zimmertemperatur gesättigten Reaktionslösung auf 4°C. Verbindung **17** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung sind in Kapitel III.3.9 zusammengestellt. Die Verfeinerung der Schweratome gelang anisotrop, die Wasserstoffatome wurden unter Vorgabe idealer Geometrie an den jeweiligen Kohlenstoffatomen mitgeführt. **17** kristallisiert mit einem Äquivalent Toluol aus, das keine kurzen Kontakte zu den Metallatomen aufweist. Abbildung II-10 zeigt die Molekülstruktur und das Numerierungsschema von **17**. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle II-11 zusammengestellt.

Tabelle II-11: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Bis(tetrahydrofuran-*O*)tricalcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **17**.

	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4
P(n)–Ca1		293.3(3)		289.5(3)
P(n)–Ca2	292.1(3)		295.1(2)	
P(n)–Ca3	287.7(2)	287.7(3)	285.4(2)	286.6(3)
Ca(n)–N(n)	228.9(6)	227.5(7)		
Ca(n)–O(n)	234.8(5)	232.1(7)		
P(n)–Si(n)	224.4(2)	224.3(3)	224.3(2)	223.8(3)
N(n)–Si	169.1(6)	168.7(8)		
	167.3(7)	167.1(7)		
Ca3–P(n)–Ca	97.38(7)	96.38(7)	97.15(6)	97.46(8)
P(n)–Ca3–P1		122.20(8)	83.96(7)	126.14(7)
P(n)–Ca3–P2			122.90(7)	83.78(7)
P(n)–Ca3–P3				123.12(8)
Ca3–P(n)–Si(n)	132.9(1)	134.6(1)	136.4(1)	132.4(1)
Si–N(n)–Si	126.3(4)	125.3(5)		
Ca(n)–N(n)–Si	110.2(3)	109.4(3)		
	123.5(3)	125.3(4)		
Σ N(n) ^a	360.0	360.0		
Σ P(n) ^b	360.0	359.5	359.6	359.2

^a Winkelsumme der Atome N1 und N2.
^b Winkelsumme der Atome P(n) ohne Berücksichtigung der Wasserstoffatome.

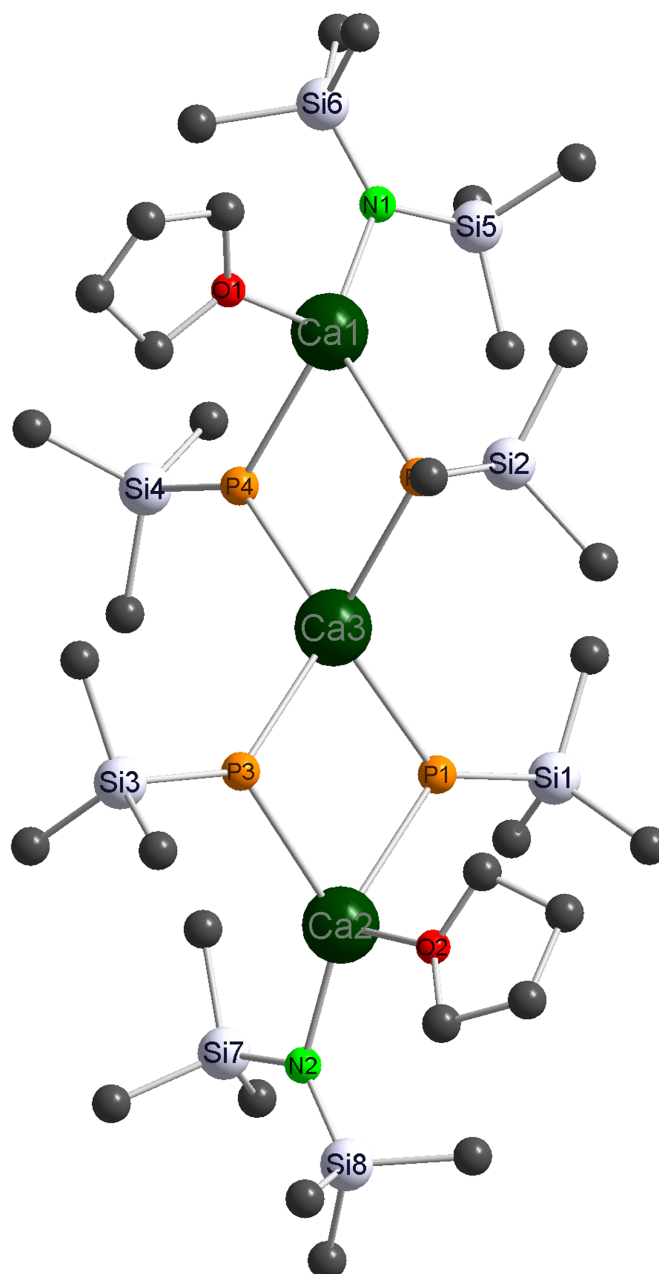


Abbildung II-10: Molekülstruktur und Numerierungsschema von Bis(tetrahydrofuran-*O*)tricalcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **17**. Wegen der besseren Übersichtlichkeit wurde auf die Wiedergabe der Methylgruppen der *tert*-Butylreste und der Wasserstoffatome verzichtet.

Alle Calciumatome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die beiden äußeren Metallzentren Ca1 und Ca2 vervollständigen ihre Koordinationssphäre durch die Anlagerung von Tetrahydrofuran-Molekülen. Das zentrale Calciumatom Ca3 ist von den vier Phosphanid-Liganden umgeben.

Drei in Reihe angeordnete Erdalkalimetallzentren sind in der Phosphanidchemie ungewöhnlich und wurden bisher nur bei dem trimeren Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] beobachtet.^[110] Die Bis(trimethylsilyl)amid-Substituenten weisen trigonal planar koordinierte Stickstoffatome auf. Der große Si–N–Si-Winkel beruht auf sterischer Abstoßung zwischen den Trimethylsilylgruppen.^[122] Die kurzen Si–N-Bindungslängen sind charakteristisch für die Bis(trimethylsilyl)amide elektropositiver Metalle. Die Ca–N- und Ca–O-Abstände liegen im charakteristischen Bereich wie beispielsweise in $(\text{THF})_2\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ^[112c] oder der dimeren heteroleptischen Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{Ca}(\text{DME})\text{P}(\text{H})\text{Si}^i\text{Pr}_3]_2$.^[94] Das zentrale Metallatom Ca3 ist von den vier Phosphanid-Substituenten mit einem mittleren Ca3–P(n)-Abstand von 286.9 pm umgeben (Tabelle II-11). Die Ca1–P(n)- und Ca2–P(n)-Bindungslängen sind aufgeweitet, weil die äußeren Metallzentren durch die Amid- und THF-Liganden sterisch stärker abgeschirmt sind als das zentrale Calciumatom Ca3.

3. Tri(*tert*-butyl)silylpentelide/-penteldiide der Erdalkalimetalle mit Käfigstrukturen des Typs M_nE_{n+1}

3.1. Übersicht

Geminale Dianionen von Alkali- und Erdalkalimetallen finden weithin Verwendung in der organischen Synthese,^[123,124] jedoch wird die Isolierung dieser metallorganischen Verbindungen gewöhnlicherweise wegen ihrer Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und Luft vermieden. In diesem Zusammenhang fand die strukturelle Charakterisierung des geminalen Bisgrignard-Reagenz $(Me_3Si)_2C[Mg(THF)_2Br]_2$ auf dem Gebiet der Carbdianionen besondere Beachtung.^[125] Die Synthese der zweifach metallierten Amine führt sehr oft zu unlöslichen und schlecht charakterisierbaren Substanzen. Der Durchbruch gelang 1994 *Power* und Mitarbeitern,^[126] die hexameres und donorfreies Magnesium-phenylimid herstellten. Später folgte eine breite Auswahl von Folgereaktionen.^[127] Von der gleichen Forschungsgruppe wurde ein heteroleptisches Bromid enthaltendes Magnesiumimid mit einer zu Adamantan ähnlichen Mg_6N_4 -Struktur isoliert.^[128] Wegen der Schrägbeziehung und ähnlichen Elektronegativitäten sind das CH-Fragment und das Phosphoratom austauschbar. Daher haben Phosphandiide das Interesse von mehreren Forschungsgruppen gewonnen. Sehr oft sind trialkylsilylsubstituierte Lithium-phosphandiide und -arsandiide wegen des Einschlusses von Li_2O sauerstoffzentriert.^[129,31a] *Driess* und Mitarbeiter konnten durch die Umsetzung von primären Arsanen und Phosphanen mit Alkylolithium diverse Moleküle mit sphärischen Lithium-Arsan- bzw. Lithium-Phosphan-Käfigen isolieren. Derartige Verbindungen lassen sich entweder durch die Einlagerung von Li_2O stabilisieren, das im Hohlraum das oktaedrische $[Li_6O]^{4+}$ -Fragment ausbildet, oder weisen durch Auslagerung von Metall ungewöhnliche Stöchiometrien auf.^[130,31b] Dank ihrer leicht variierbaren lipophilen Hülle sind Derivate dieses Typs in herkömmlichen organischen Solventien löslich. Penteldiide mit weniger elektropositiven Metallen wie zum Beispiel Zink,^[57,131] Zinn(II) oder den Erdmetallen wurden ebenfalls untersucht. Stellvertretend seien hier aus jüngerer Zeit die gemischtvalenten Indium(II)/Indium(III)-Verbindungen^[132] und die hexameren $SnESiR_3$ ($E = P$,^[133] As ^[134]), $HAESiR_3$ und $HGaESiR_3$ ($E = As, P$)^[135] genannt, während Imide von weniger elektropositiven Metallen wie beispielsweise Zinn(II)^[136] schon seit langem bekannt sind.

Während über heteroleptische und homoleptische Erdalkalimetall-bispentelide in der Literatur bisher relativ viel berichtet wurde (vgl. Kapitel 2), sind die Untersuchungen von Erdalkalimetallverbindungen mit Phosphandiid- und Arsandiid-Substituenten noch ein recht junges Forschungsgebiet. Da Penteldiide dazu neigen, polymer, unlöslich und schlecht charakterisierbar vorzuliegen, ist die Synthese derartiger Verbindungen in vielen Fällen eine Herausforderung geblieben. Erdalkalimetall-bispentelide, die monomer oder dimer bzw. trimer, mit terminalen und verbrückenden Pentelid-Substituenten kristallisieren können, eliminieren oft schon bei geringer thermischer Belastung Trialkylsilylpentelan und bilden Moleküle mit Erdalkalimetall-Pentel-Käfigstrukturen, die sowohl Pentelid- als auch Penteldiid-Liganden enthalten können. Erst kürzlich gelang *Westerhausen* und Mitarbeitern durch Metallierung von Triisopropylsilylphosphan die Synthese eines homometallischen Strontium-^[29] (**A**) bzw. Magnesium-Phosphanid-/Phosphandiid-Polyeders^[137] (**B**), bei dem gegenüberliegende viergliedrige M_2P_2 -Ebenen von $M[P(H)SiR_3]_2$ -Molekülen überkappt sind (Abbildung II-11). Entsprechende Untersuchungen zu den Calcium- und Barium-Verbindungen fehlen bisher gänzlich.

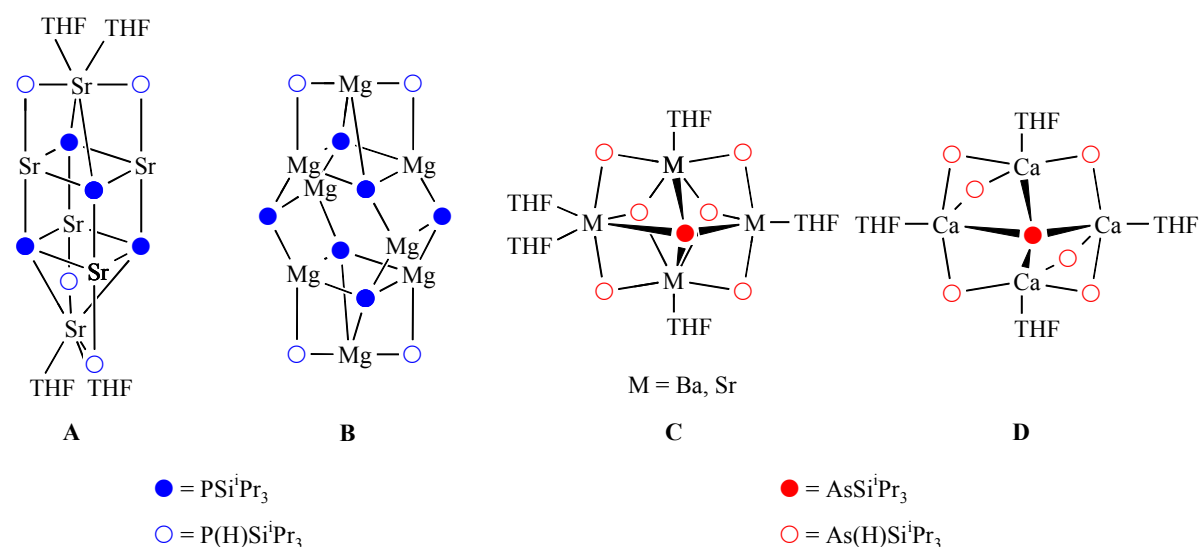


Abbildung II-11: $\{(THF)_2Sr_3(PSi^iPr_3)_2[P(H)Si^iPr_3]_2\}_2$ ^[29] **A**, $Mg_8(PSi^iPr_3)_6[P(H)Si^iPr_3]_4$ ^[137] **B** und $M_4[As(H)Si^iPr_3]_6(AsSi^iPr_3)$ ($M = Ba, Sr$ **C** und Ca **D**)^[106] stellen die bisher isolierbaren Erdalkalimetall-pentelid/-penteldiid-Polyeder mit Triisopropylsilyl-Substituenten dar.

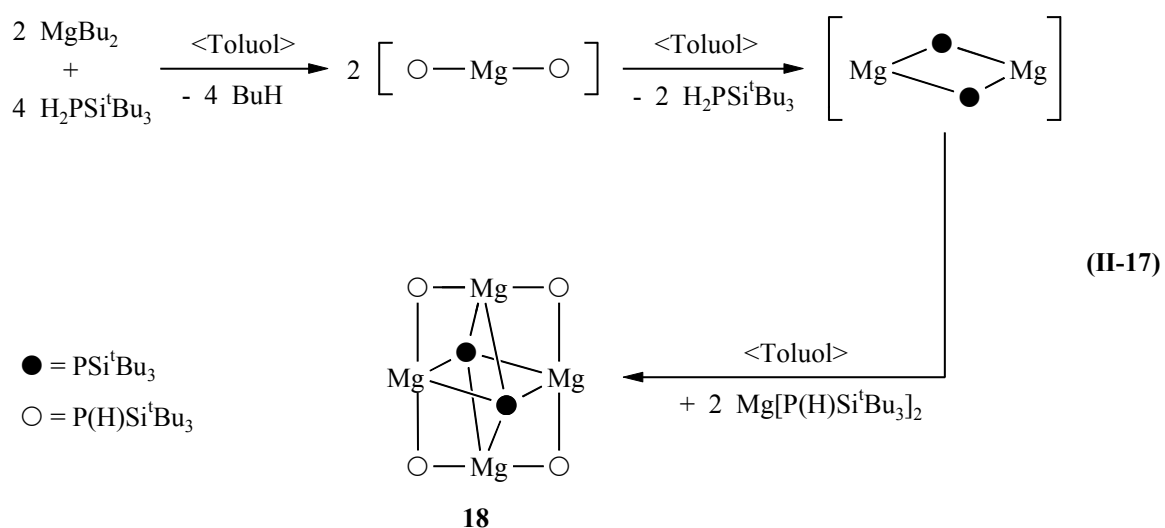
Einem anderen Strukturtyp angehörende Koordinationspolyeder lieferte die Metallierung des Triisopropylsilylarsans mit den Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amiden] von Calcium, Strontium und Barium. Es konnten die in Abbildung II-11 gezeichneten Tetrahydrofuran-Addukte von $M_4[As(H)Si^iPr_3]_6(AsSi^iPr_3)$ mit $M = Ba, Sr$ (**C**) und Ca (**D**) isoliert werden.^[106]

3.2. Darstellung

Die Metallierung von primären Pentelen mit Erdalkalimetallen führt unter den in Kapitel 2 beschriebenen Reaktionsbedingungen zu den entsprechenden heteroeptischen und homoeptischen Erdalkalimetall-bispenteliden. Auf dem Weg zu Penteldiiden der divalenten Metalle, wie Erdalkalimetall und Zinn(II), vom Typ $M_{2n}E_{2n}$ (mit $E = P, As$) werden wir in diesem Kapitel von neuen Erdalkalimetall-Pentel-Polyedern berichten, die in der kleinstmöglichen Summenformel dem allgemeinen Typ M_nE_{n+1} angehören.

In dieser Gruppe von Käfigverbindungen ist die Zahl m der Pentelatome um 1 größer als die Anzahl n der Metallatome. Sie liegen zumeist dimer vor ($M_{2n}E_{2n+2}$) und enthalten zugleich Pentelid- und Penteldiid-Liganden. Ihre Strukturen sind von den verwendeten Erdalkalimetallen und Pentelen abhängig. Die Ausbildung eines bestimmten Strukturtyps wird aber nicht nur von der Größe des Metall- bzw. Pentelatoms, sondern vor allem von dem Raumanspruch der trialkylsilylsubstituierten Pentel-Liganden beeinflusst. Die Verwendung des im Vergleich zur Triisopropylsilylgruppe sperrigeren Tri(*tert*-butyl)silylrestes wird es uns ermöglichen völlig neuartige Erdalkalimetall-Pentel-Polyeder in der Verbindungsklasse der Phosphanide/-diide und der Arsanide/-diide zu isolieren.

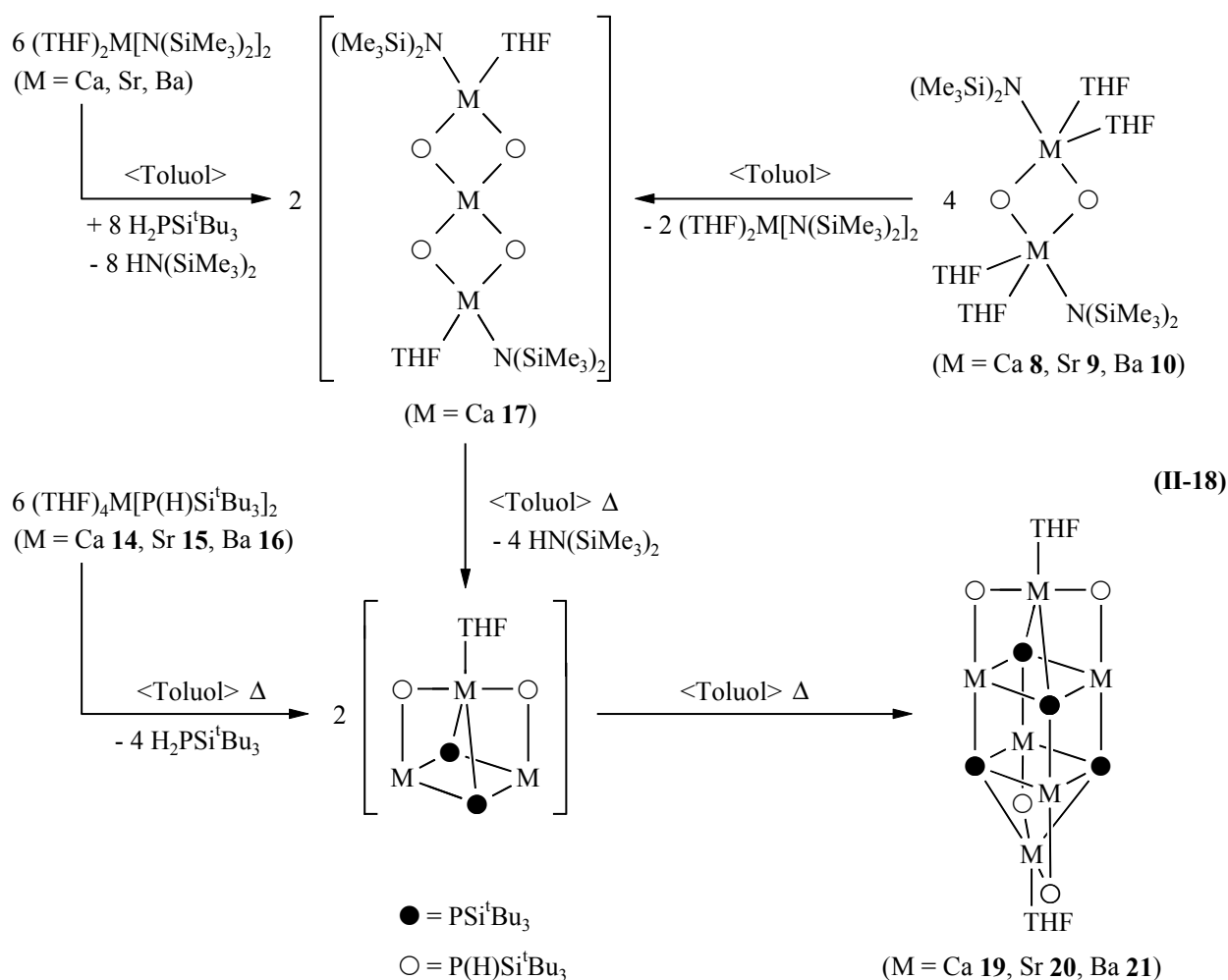
Die Metallierung von Tri(*tert*-butyl)silylphosphan^[50] mit Dibutylmagnesium in Toluol in einem molaren Verhältnis von 4:6 führt gemäß Gleichung (II-17) quantitativ zur Bildung von Tetrakismagnesium-tetrakis[μ_2 -tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-bis[μ_4 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **18**.^[27] Die in Gleichung (II-17) in Klammern gezeichneten Verbindungen stellen mögliche Zwischenstufen dar und sind nicht isoliert worden. Eine mit $Mg[P(H)Si^tBu_3]_2$ -Molekülen überkappte monocyclische M_2P_2 -Einheit war bisher völlig unbekannt und stellt in der Gruppe der $M_{2n}E_{2n+2}$ -Käfige mit $n = 2$ einen ersten Vertreter des Strukturtyps M_4E_6 dar.



Das innere Gerüst von **18** kann als ein Mg_4P_2 -Oktaeder mit den Phosphoratomen in *trans*-Stellung aufgefasst werden. Die $\text{Mg}\cdots\text{Mg}$ -Ecken sind überbrückt von Phosphanid-Liganden. Dies ist ein seltenes Beispiel von einem Phosphandiid dieser Art, da die intramolekulare elektrostatische Abstoßung sowohl zwischen den Dianionen als auch zwischen den Kationen erwartungsgemäß ziemlich hoch sein sollte. Diese Spannung wird durch den sterischen Druck der Tri(*tert*-butyl)silyl-Substituenten, die kleine Aggregatzustände bevorzugen, überwunden. Desweiteren stabilisieren die überbrückenden Phosphanid-Liganden die Anordnung der Kationen. Prinzipiell sollte der formale Ersatz einer $^t\text{Bu}_3\text{SiP(H)Mg}^+$ -Einheit mit einem einfach geladenen Kation wie Na^+ , K^+ oder Cu^+ möglich sein, jedoch wird auf Grund des Verlustes der schützenden Gruppen ein höherer Aggregatzustand im festen Zustand erreicht. ^[67]

Wie von *Westerhausen* und Mitarbeitern kürzlich berichtet führt die Verringerung des sterischen Anspruchs des Trialkylsilyl-Substituenten zur Stabilisierung größerer Aggregatzustände und damit zu anderen Strukturtypen. So konnte bei der Metallierung des Triisopropylsilylphosphans mit Dibutylmagnesium in Toluol ein hexagonales Mg_6P_6 -Prisma isoliert werden, das an zwei gegenüberliegenden Seiten mit $\text{Mg}[\text{P(H)Si}^i\text{Pr}_3]_2$ -Molekülen überkappt ist (vgl. Abbildung II-11). In der Gruppe der $\text{M}_{2n}\text{E}_{2n+2}$ -Käfige ist diese Verbindung mit $n = 4$ ein Vertreter des Strukturtyps Mg_8P_{10} . ^[137]

Die Metallierung von Tri(*tert*-butyl)silylphosphan^[50] mit $(\text{THF})_2\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ und Ba)^[33,88] in Toluol führt gemäß Gleichung (II-18) zu den Erdalkalimetall-Phosphor-Polyedern $\{(\text{THF})\text{M}_3(\mu_4\text{-PSi}^t\text{Bu}_3)_2[\mu_2\text{-P}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]_2\}_2$ (mit $\text{M} = \text{Ca}$ **19**,^[28] Sr **20**^[29] und Ba **21**^[25]), die ein M/P Verhältnis von 6/8 aufweisen. Damit gehören auch diese Derivate zu der Gruppe der $\text{M}_{2n}\text{E}_{2n+2}$ -Käfige ($n=3$). Das zentrale Strukturfragment besteht aus einem tetrameren Erdalkalimetall-tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid mit einem M_4P_4 -Heterokubankäfig. Zwei gegenüberliegende Flächen werden von $(\text{THF})\text{M}[\text{P}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]_2$ -Molekülen überdacht. Die $^t\text{Bu}_3\text{SiP}(\text{H})^-$ - und $^t\text{Bu}_3\text{SiP}^{2-}$ -Anionen dieses Verbindungstyps stehen in einem molaren Verhältnis von 1:1.



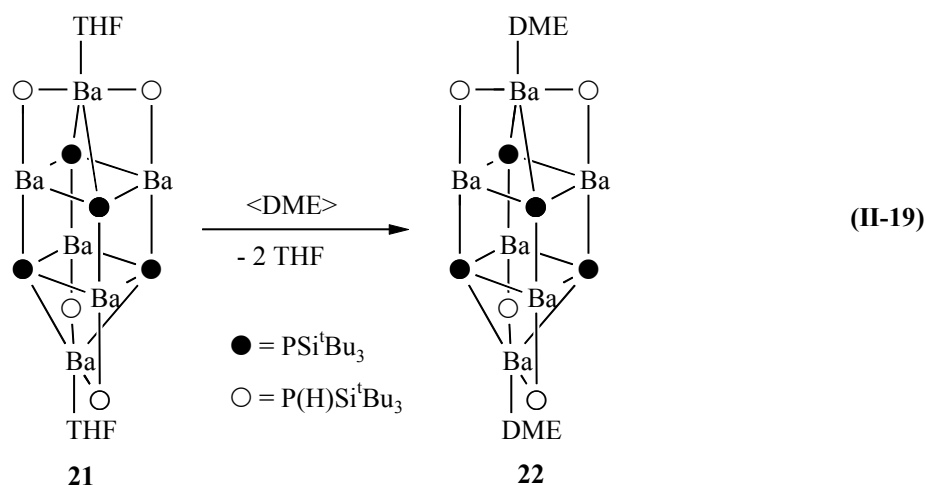
Sowohl die Zersetzung von $(\text{THF})_4\text{M}[\text{P}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]_2$ ($\text{M} = \text{Ca}$ **14**, Sr **15** und Ba **16**) als auch das Lösen von heteroleptischem, dimeren $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{M}(\text{THF})_2[\mu\text{-P}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]\}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}$ **8**, Sr **9** und Ba **10**) in heißem Toluol führt unter Abspaltung von Tri(*tert*-butyl)silylphosphan bzw. 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan durch eine intramolekulare Metallierung zum Aufbau der zentralen M_6P_8 -Einheiten (Gleichung (II-18)). Die Verbindungen **19**, **20** und **21** kristallisieren beim Kühlen aus und können so leicht von gegebenenfalls gebildetem $(\text{THF})_2\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($\text{M} = \text{Ca}$, Sr und Ba) abgetrennt werden. Die Konstitution dieser Komplexe wurde anhand von Kristallstrukturanalysen bestätigt (Kapitel 3.5). Die Wahl des stöchiometrischen Verhältnisses von 6:8 für $(\text{THF})_2\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($\text{M} = \text{Ca}$, Sr und Ba) und Tri(*tert*-butyl)silylphosphan führt zu höheren Ausbeuten, allerdings beobachtet man $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch auch Nebenprodukte unbekannter Zusammensetzung.

Im Falle des Calciums kann erstmals mit der Isolierung des dreikernigen Komplexes **17** (siehe Kapitel 2) eine bisher unerkannte Zwischenstufe bei der Synthese von Erdalkalimetall-Pentel-Käfigverbindungen aufgefangen werden (Gleichung (II-18)). Sowohl mit Strontium als auch mit Barium war die Bildung einer entsprechenden Zwischenstufe bisher nicht zu beobachten. Nach der Eliminierung von 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan ist der weitere Bildungsmechanismus über ein Polyeder vorstellbar, das sich als ein Dimer von zwei pentagonalen Bipyramiden mit einer gemeinsamen ME_2 -Einheit beschreiben läßt (Gleichung (II-18)). Alle Versuche, diese von uns postulierte Zwischenstufe zu isolieren, schlugen bisher fehl, jedoch ist das dargestellte $\text{M}_3(\text{ER})_2(\text{EHR})_2$ gut bekannt für einige heterobimetallische Käfige mit Zinn(II).^[33] Das enthaltene trigonal-bipyramidale M_2E_3 -Gerüst scheint ein nicht allzu ungewöhnliches Strukturmerkmal zu sein. Ähnliche Ergebnisse wurden von *Rabe* und Mitarbeitern^[138] bezüglich Arylphosphaniden von Rubidium (tetramer, Rb_4P_4 , Heterocuban) und Cäsium (dimer, $\text{Cs}^+[\text{Cs}(\mu\text{-PHR})_3\text{Cs}]^-$ mit einer trigonalen Cs_2P_3 -Bipyramide) publiziert, während $\text{NaP}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3$ als ein Dimer mit einem Na_2P_2 -Ring kristallisiert.^[5] Nach Dimerisierung der M_3E_4 -Zwischenstufe scheiden sich die sechskernigen Komplexe **19**, **20** und **21** entsprechend Gleichung (II-18) ab.

Obwohl das zentrale M_6P_8 -Gerüst durch acht Tri(*tert*-butyl)silyl-Substituenten geschützt ist, sind **19**, **20** und **21** sehr empfindlich gegenüber Hydrolyse und Sauerstoff. Hingegen sind die verbleibenden P-H-Fragmente so sehr abgeschirmt, daß eine weitere Metallierung, selbst in Anwesenheit von Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amid], auch bei erhöhten Temperaturen wie in siedendem Toluol, verhindert wird und damit eine Isolierung von bisher unbekannten oligomeren, homoleptischen Erdalkalimetall-trialkylsilylphosphandiiden von Calcium, Strontium und Barium unter diesen Reaktionsbedingungen unmöglich erscheint.

Das Sr_6P_8 -Gerüst von **20** ähnelt dem von $\{(THF)_2Sr_3(\mu_4-PSi^tPr_3)_2[\mu_2-P(H)Si^tPr_3]_2\}_2$ ^[29] **A** trotz der sterisch anspruchsvolleren Tri(*tert*-butyl)silyl-Substituenten. Beide Verbindungen kristallisieren im Gegensatz zu den entsprechenden Magnesium-Verbindungen im M_6P_8 -Strukturtyp. Der Tetrahydrofuran-Gehalt in **20** ist aber durch die erhöhte sterische Abschirmung der Tri(*tert*-butyl)silyl-Substituenten geringer (vgl. Abbildung II-11).

Durch stöchiometrische Zugabe von zwei Äquivalenten Dimethoxyethan zu dem in Toluol gelösten Ba_6P_8 -Polyeder kann NMR-spektroskopisch ein Ligandenaustausch am fünffach koordinierten Bariumatom von **21** beobachtet werden (Gleichung (II-19)). Farbloses Bis(dimethoxyethan-*O,O'*)hexabarium-tetrakis[μ_2 -tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tetrakis[μ_4 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **22** enthält gebundenes Dimethoxyethan an Stelle des Tetrahydrofurans bei Verbindung **21**.



Über die Verbindungsklasse der Hauptgruppenarsandiide ist bis zum heutigen Zeitpunkt recht wenig bekannt (vgl. Kapitel 3.1). Wie in Kapitel 1.3 beschrieben gelang es uns, das dem Tri(*tert*-butyl)silylphosphan entsprechende, äußerst sperrige primäre Tri(*tert*-butyl)silylarsan **3** zu isolieren. Die folgenden Untersuchungen sollen nun klären, welchen Einfluß der Ersatz des Phosphoratoms durch ein Arsenatom auf isolierbare Strukturtypen von Erdalkalimetall-Pentelid/-Penteldiid-Käfigverbindungen hat. Denn wie kürzlich von *Westerhausen* und Mitarbeitern^[106] berichtet worden ist, führte die Metallierung des im Vergleich zum tri(*tert*-butyl)silyl-substituierten Arsan deutlich weniger sterisch anspruchsvollen Triisopropylsilylarsans mit den THF-Addukten der Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amide] von Calcium, Strontium und Barium zu strukturell völlig anderen Koordinationspolyedern des Typs $M_4[As(H)Si^tPr_3]_6[AsSi^tPr_3]$ ($M = Ca, Sr, Ba$) (vgl. Abbildung II-11). Für Strontium und Barium entspricht das zentrale Strukturelement vier trigonalen Bipyramiden, wovon zwei jeweils kanten- bzw. flächenverknüpft sind. Im Calcium-Derivat beobachtet man zwei über eine Arsandiid-Einheit eckenverknüpfte, trigonale Bipyramiden mit den Metallatomen in apicalen Positionen. Diese Verbindungen, aufgebaut aus je vier Metallatomen, weisen ein mit 6:1 ungewöhnlich großes Verhältnis zwischen den Trialkylsilylarsanid- und den dianionischen Arsandiid-Liganden auf. Es scheint sich bei diesen Erdalkalimetall-Arsen-Käfigen des Typs M_nE_{n+3} (mit $n = 4$) um eine Ausnahme in den bisher von uns beobachteten Erdalkalimetall-Pentelid-/Penteldiid-Polyedern zu handeln.

Die Umsetzung von $(THF)_2M[N(SiMe_3)_2]_2$ ($M = Ca, Sr$ und Ba)^[33,88] mit Tri(*tert*-butyl)silylarsan **3** in einem molaren Verhältnis von 6:8 führt gemäß Gleichung (II-20) für Strontium und Barium zu den phosphoranalogen Erdalkalimetall-Arsen-Polyedern $\{(THF)M_3(\mu_4-AsSi^tBu_3)_2[\mu_2-As(H)Si^tBu_3]_2\}_2$ (mit $M = Sr$ **24** und Ba **25**). Damit gelang es erstmals, auch Erdalkalimetall-Arsen-Derivate in der Gruppe der $M_{2n}E_{2n+2}$ -Käfige mit $n = 3$ zu isolieren. Die Konstitution des Barium-Derivats **25** ließ sich anhand einer Kristallstrukturanalyse bestätigen (Kapitel 3.6). Im Falle des Calcium-Derivats hingegen bildet sich unter Verlust eines $(THF)_4Ca[As(H)Si^tBu_3]_2$ -Moleküls die Käfigverbindung Tris-(tetrahydrofuran-*O*)pentacalcium-bis[tri(*tert*-butyl)silylarsanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **23**.

$6 (\text{THF})_2\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$
 $(\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})$
 $\xrightarrow[\Delta]{\langle \text{Toluol} \rangle + 8 \text{H}_2\text{AsSi}^t\text{Bu}_3 \text{ 3} - 12 \text{HN}(\text{SiMe}_3)_2}$
 $2 \left[\begin{array}{c} \text{THF} \\ | \\ \text{O} - \text{M} - \text{O} \\ | \quad | \\ \text{M} \quad \bullet \\ | \quad | \\ \text{M} \quad \bullet \\ | \quad | \\ \text{M} \end{array} \right]$
 $\xrightarrow[\Delta]{\langle \text{Toluol} \rangle}$

$-(\text{THF})_4\text{Ca}[\text{As}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]_2$
 $\xrightarrow[\Delta]{\langle \text{Toluol} \rangle}$

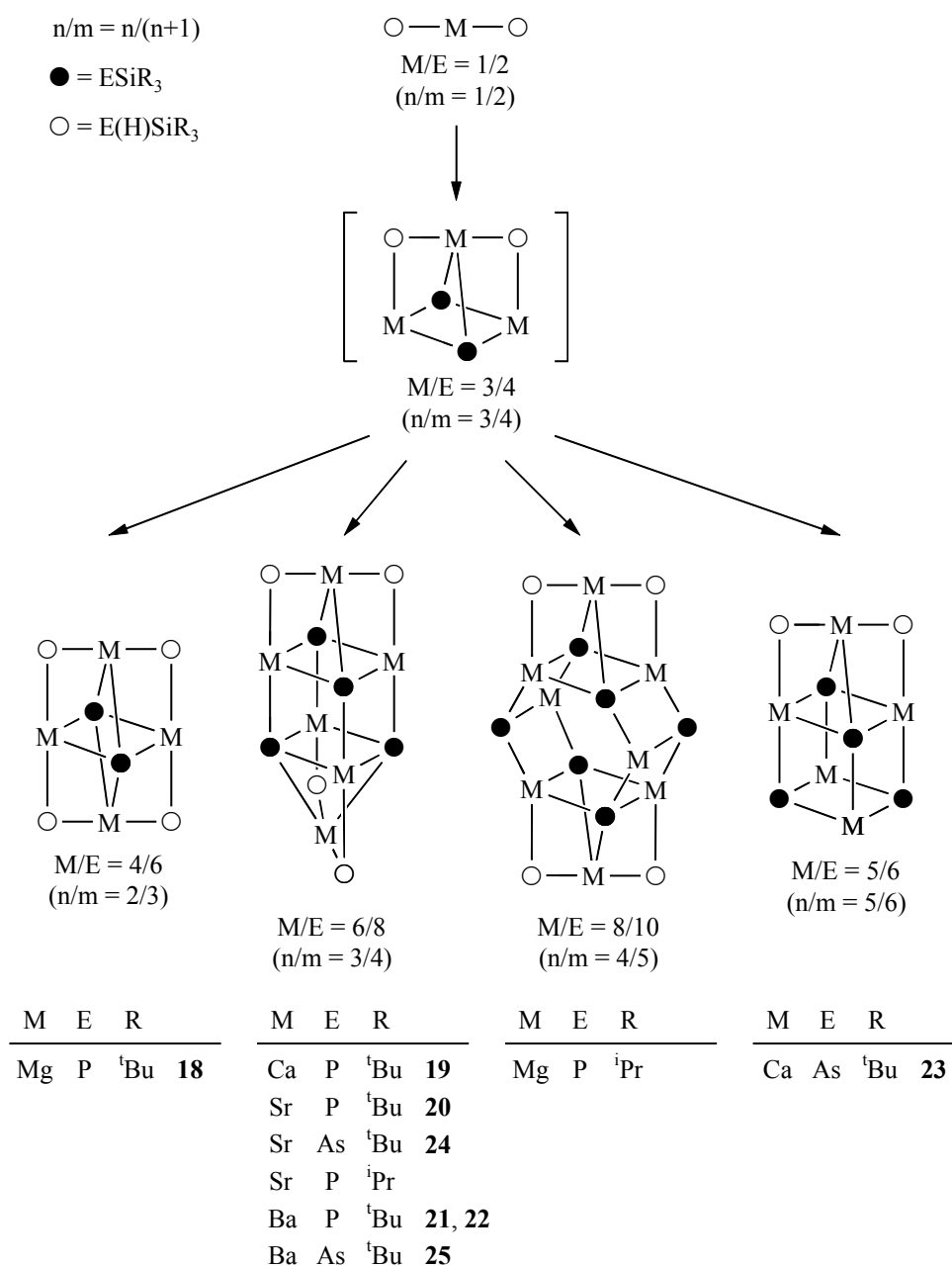
$\bullet = \text{AsSi}^t\text{Bu}_3$
 $\circ = \text{As}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3$

23
(M = Sr 24, Ba 25)

(II-20)

Trotz erheblicher Bemühungen mißlang aufgrund der sehr guten sterischen Abschirmung der Tri(*tert*-butyl)silyl-Gruppen jeglicher Versuch, durch Metallierung der verbliebenen As-H-Einheiten in **23**, **24** und **25** bisher unbekannte oligomere, homoleptische Erdalkalimetall-trialkylsilylarsandiide von Calcium, Strontium und Barium zu isolieren. Auch die Synthese eines Arsanid-/Arsandiid-Derivats von Magnesium blieb bis heute erfolglos.

Schema II-6 ermöglicht einen Überblick über die bis heute isolierten homometallischen Erdalkalimetall-Pentel-Käfige vom Strukturtyp M_nE_{n+1} (mit E = P, As; n = 1-5).



Schema II-6: Schematische Darstellung der bis heute isolierten homometallischen Erdalkalimetall-Pentel-Polyeder vom Strukturtyp M_nE_{n+1} (mit E = P, As; n = 1-5).

Schema II-6 zeigt Verbindungen, bei denen in der kleinstmöglichen Summenformel die Zahl m der Pentelatome um 1 größer ist als die Anzahl n der Metallatome. Auf die Wiedergabe neutraler Coliganden wie THF wurde verzichtet. In den meisten Fällen liegen diese Käfigverbindungen in ihrer dimeren Form vor, wobei der M_5E_6 -Strukturtyp eine Ausnahme darstellt. Im oberen Teil von Schema II-6 ist homoleptisches Erdalkalimetall-bispentelid mit $n = 1$ abgebildet, welches nur Pentelid-Substituenten enthält. Diese Moleküle sind gelöst in Tetrahydrofuran monomer (vgl. Kapitel 2), wobei die Bispentelide im Fall der schweren Erdalkalimetalle mit kleinen Gruppen am Pentelatom in Abhängigkeit des Lösemittels ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht aufweisen.^[25,33,104] Das n/m -Verhältnis von 1:2 im oberen Teil wechselt bei den heteroleptischen Verbindungen im unteren Teil zu einem n/m -Verhältnis von 2:3, 3:4, 4:5 und 5:6. Alle Moleküle dieser Gruppe enthalten zugleich Pentelid- und Penteldiid-Liganden. Der intramolekulare Druck und die Größe des Erdalkalimetall- bzw. Pentelatoms bestimmen, welcher Polyeder bei der Metallierungsreaktion begünstigt ausgebildet wird. Die in Klammern gezeichnete Verbindung ist nicht isoliert worden; die Verbindung vom Strukturtyp M_8E_{10} ($n/m = 4/5$) konnte nur mit der Tri(isopropyl)silyl-Gruppe am Phosphoratom stabilisiert werden.^[137]

3.3. Spektroskopische Charakterisierung

IR-Spektroskopie

Die Tri(*tert*-butyl)silylphosphanide der Erdalkalimetalle verursachen eine Verschiebung der P-H-Streckschwingung zwischen 8 cm^{-1} und 120 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen (Tabelle II-12). Die zum Teil starke Abnahme der Wellenzahl für die P-H-Valenzschwingung vor allem im Falle der Magnesiumverbindung erklärt die erhöhte Reaktivität hinsichtlich Metallierungsreaktionen sowie die Beobachtung, daß sich Verbindungen vom Typ $M[P(H)SiR_3]_2$ schnell zersetzen.

Tabelle II-12: IR-Daten (Nujol, CsBr-Scheiben, ν [cm⁻¹]) des E-H-Fragments von **18**, **19**, **20**, **21**, **23**, **24** und **25** im Vergleich zu den entsprechenden Pentelanen

Verbindung	$\nu(\text{P-H})$	Verbindung	$\nu(\text{As-H})$
$\text{H}_2\text{PSi}^t\text{Bu}_3$ ^[50]	2295	$\text{H}_2\text{AsSi}^t\text{Bu}_3$ 3	2100 2091
$\text{Mg}_4[\text{PSi}^t\text{Bu}_3]_2[\text{P(H)Si}^t\text{Bu}_3]_4$ 18	2177	–	–
$\text{Ca}_6[\text{PSi}^t\text{Bu}_3]_4[\text{P(H)Si}^t\text{Bu}_3]_4$ 19	2287	$\text{Ca}_5[\text{AsSi}^t\text{Bu}_3]_4[\text{As(H)Si}^t\text{Bu}_3]_2$ 23	2101 2093
$\text{Sr}_6[\text{PSi}^t\text{Bu}_3]_2[\text{P(H)Si}^t\text{Bu}_3]_4$ 20	2205	$\text{Sr}_6[\text{AsSi}^t\text{Bu}_3]_4[\text{As(H)Si}^t\text{Bu}_3]_4$ 24	2098 2091
$\text{Ba}_6[\text{PSi}^t\text{Bu}_3]_2[\text{P(H)Si}^t\text{Bu}_3]_4$ 21	2234	$\text{Ba}_6[\text{AsSi}^t\text{Bu}_3]_4[\text{As(H)Si}^t\text{Bu}_3]_4$ 25	2099 2092

Auffällig ist, daß sich hingegen durch die Metallierung des Tri(*tert*-butyl)silylarsans mit Calcium-, Strontium- oder Barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] kaum eine Veränderung der As-H-Streckschwingung beobachten läßt (Tabelle II-12).

NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Daten der Erdalkalimetall-pentelide/-penteldiide sind in Tabelle II-13 bzw. Tabelle II-14 zusammengestellt. Bei der Synthese der Erdalkalimetall-Pentelid-/Penteldiid-Käfigverbindungen läßt sich im ¹H-NMR-Spektrum die Eliminierung von 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan und Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amid] gemäß dem in Gleichung (II-18) dargestellten Reaktionsverlauf beobachten. Die Phosphandiid-Liganden der Erdalkalimetall-Phosphor-Polyeder weisen in der Reihe von Magnesium zum Barium im ³¹P-NMR-Spektrum eine stark abnehmende Signalbreite auf, wobei keinem der Multipletts Kopplungskonstanten zu entnehmen sind. Die $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte der Tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid-Substituenten sind je nach verwendetem Erdalkalimetall in einem weiten Bereich zwischen –25.0 und –256.0 zu finden. Die ³¹P-Verschiebung der Mg₂P₂-Einheit von **18** liegt mit –256.0 in einer für ein Magnesium-Phosphandiid erwarteten Größenordnung.^[137] Während die ³¹P-NMR-Signale der zentralen Heterocubaneinheit vom Calcium- **19** und Strontiumderivat **20** mit $\delta = -160.6$ bzw. –158.0 eine sehr ähnliche chemische Verschiebung aufweisen, zeigen die Barium-Verbindungen **21** und **22** trotz ähnlicher Konstitution mit Werten von –25.0 bzw. –53.2 eine bemerkenswerte Tieffeldverschiebung für die Phosphoratome mit der hohen Koordinationszahl von fünf.

Tabelle II-13: NMR-Parameter der Erdalkalimetall-phosphanide/-phosphandiide $\text{Mg}_4[\text{PSi}^t\text{Bu}_3]_2[\text{P}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]_4$ **18**, $(\text{THF})_2\text{Ca}_6[\text{PSi}^t\text{Bu}_3]_4[\text{P}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]_4$ **19**, $(\text{THF})_2\text{Sr}_6[\text{PSi}^t\text{Bu}_3]_2[\text{P}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]_4$ **20**, $(\text{THF})_2\text{Ba}_6[\text{PSi}^t\text{Bu}_3]_2[\text{P}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]_4$ **21** und $(\text{DME})_2\text{Ba}_6[\text{PSi}^t\text{Bu}_3]_2[\text{P}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]_4$ **22** im Vergleich mit $\text{H}_2\text{PSi}^t\text{Bu}_3$ ^[50] (chemische Verschiebungen δ , 30°C)

	$\text{H}_2\text{PSi}^t\text{Bu}_3$	18 ^a	19 ^a	20 ^a	21 ^a	22 ^a
¹H-NMR ^b						
δ (PH)	1.15	n.b.	-0.79	-0.72	-1.07	n.b.
δ (PHSi ^t Bu ₃)	1.09	1.30	1.28	1.28	1.31	1.06
δ (PSi ^t Bu ₃)	–	1.50	1.49	1.49	1.53	1.39
δ (THF)	–	–	1.39	1.32	1.36	–
δ (THF)	–	–	3.73	3.73	3.56	–
δ (DME)	–	–	–	–	–	3.12
δ (DME)	–	–	–	–	–	3.29
¹³C{¹H}-NMR ^b						
δ (PHSiC)	23.08	n.b.	23.66	23.84	24.06	24.30
δ (PSiC)	–	n.b.	26.11	26.20	26.82	25.71
δ (PHSiCMe ₃)	30.70	31.38	31.71	31.78	31.83	32.15
δ (PSiCMe ₃)	–	33.48	33.85	33.97	33.90	33.14
δ (THF)	–	–	24.97	25.46	25.09	–
δ (THF)	–	–	69.13	68.70	68.48	–
δ (DME)	–	–	–	–	–	55.34
δ (DME)	–	–	–	–	–	71.98
³¹P-NMR ^c						
δ (PSi ^t Bu ₃)	–	-256.0	-160.6	-158.0	-25.0	-53.2
δ (PHSi ^t Bu ₃)	-263.8	-262.9	-291.8	-267.0	-222.9	-269.6

^a Die Auswertung des ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrums ist wegen Schwerlöslichkeit und des Auftretens von Spektren höherer Ordnung nicht möglich.
^b Messung wurde in [D₆]Benzol durchgeführt.
^c Messung wurde in undeutertem Toluol durchgeführt.

Die chemischen Verschiebungen der Phosphorkerne der überdachenden Erdalkalimetall-bis(phosphanid)-Einheiten von **18**, **19**, **20**, **21** und **22** liegen im erwarteten Bereich für Erdalkalimetall-bis(trialkylsilylphosphanide).^[25,27,28,29,94] Die Magnesiumverbindung **18** zeigt für die Phosphanid-Liganden bei $\delta(^{31}\text{P})$ -256.0 ein Multiplett von Triplets; die $^2J(\text{P,P})$ -Kopplungskonstante beträgt 70 Hz und liegt in einer erwarteten Größenordnung,^[33b] während die $^1J(\text{P,H})$ -Kopplungskonstante mit 220 Hz ziemlich groß erscheint. Für die Tri(*tert*-butyl)silylphosphanid-Substituenten im Calciumderivat **19** lassen sich im ³¹P-NMR nur Dubletts und keine Spinsysteme höherer Ordnung beobachten. Die $^1J(\text{P,H})$ -Kopplungskonstante liegt mit 168 Hz im charakteristischen Bereich. Hingegen spalten die PH-Gruppen der Strontiumverbindung **20** entsprechend eines AA'XX'-Typs auf (Abbildung II-12).

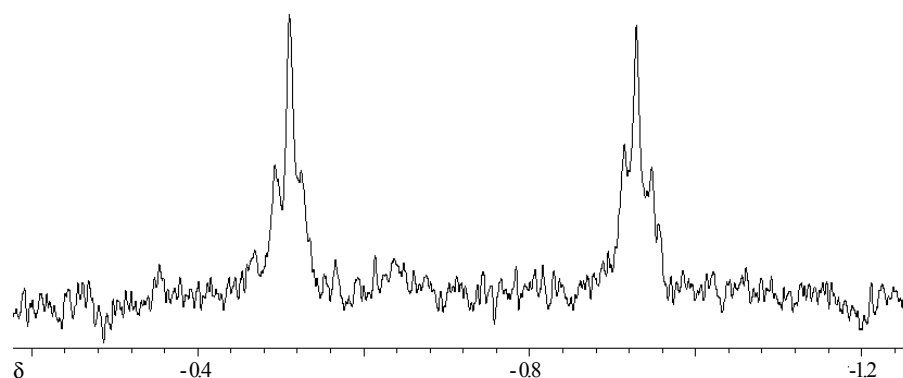


Abbildung II-12: ^1H -NMR-Spektrum der PH-Gruppen von **20** (Lösungsmittel: Toluol, 30°C , 399.79 MHz). AA'-Teil eines AA'XX'-Spektrums.

Aufgrund der geringeren Auflösung im ^{31}P -NMR-Spektrum ist dieses Kopplungsmuster nur im ^1H -NMR-Spektrum erkennbar. Die berechneten $^1J(\text{P,H})$ -, $^2J(\text{P,P})$ - und $^3J(\text{P,H})$ -Kopplungskonstanten ergeben Werte von 168 Hz, ± 13 Hz und -0.5 Hz. Bei den entsprechenden Barium-Phosphaniden/-Phosphandiiden **21** und **22** sind die $^2J(\text{P,P})$ -Kopplungskonstanten kleiner als 3 Hz und nicht auflösbar. Jedoch können die Signale bei $\delta = -222.9$ bzw. $\delta = -269.6$ mit einer $^1J(\text{P,H})$ -Kopplungskonstante von 149 Hz bzw. 153 Hz eindeutig den Phosphanidliganden zugeordnet werden. Der Ligandenaustausch von Tetrahydrofuran durch Dimethoxyethan bewirkt bei **22** eine deutliche Hochfeldverschiebung der ^{31}P -NMR-Resonanz für die Phosphanid- und Phosphandiid-Liganden um 46.7 ppm bzw. 28.2 ppm.

Im Vergleich zum primären Phosphan^[50] sind die Signale der Tri(*tert*-butyl)silylphosphanid-Reste der Erdalkalimetall-Phosphor-Polyeder **18**, **19**, **20** und **21** im Protonenspektrum um etwa 0.2 ppm und die Tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid-Reste um etwa 0.4 ppm zu tieferem Feld verschoben. Bei Verbindung **22** ist diese Tendenz durch den Einfluß des Dimethoxyethan-Liganden abgeschwächt. Die gefundenen Signale für das Wasserstoffatom am Phosphor werden in einem Bereich zwischen $\delta(^1\text{H}) = -1.07$ und -0.72 beobachtet. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen die Resonanzen der Phosphanid-Liganden kaum Abweichungen zum Tri(*tert*-butyl)silylphosphan, während die Phosphandiid-Substituenten eine Verschiebung zu etwas tieferem Feld aufweisen.

Die chemischen ^1H -NMR-Verschiebungen für die Arsanid-/Arsandiid-Gruppen der Erdalkalimetall-Arsen-Polyeder **23**, **24** und **25** liegen mit Werten um $\delta = 1.4$ bzw. 1.6 im erwarteten Bereich für Tri(*tert*-butyl)silyl-Substituenten. Für die zwei magnetisch nicht äquivalenten Arsanidiid-Substituenten von **23** ist sowohl im ^1H -NMR als auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR je ein Signal erkennbar. Die am Arsenatom gebundenen Wasserstoffatome zeigen mit Werten zwischen $\delta = -1.37$ und -1.12 im Vergleich zum primären Arsan $\text{H}_2\text{AsSi}^t\text{Bu}_3$ ($\delta(\text{AsH}) = 1.15$) eine deutliche Hochfeldverschiebung. Die Beobachtung von zwei magnetisch nicht äquivalenten AsH-Signalen bei **23** im Verhältnis 1:1 spricht für das Vorliegen eines Isomers von **23** in der Lösung. Die AsH-Resonanz des Strontium-Derivats **24** konnte nicht gefunden werden. In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experimenten von **23**, **24** und **25** beobachtet man für die $\text{As}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3$ - und AsSi^tBu_3 -Substituenten unterschiedliche Signale, wobei diejenigen der Arsanidiid-Gruppe im Vergleich zu den Arsanid-Liganden leicht zu tieferem Feld verschoben sind. Ihre Verschiebungen liegen in der für Tri(*tert*-butyl)silyl-Substituenten typischen Größenordnung.

Tabelle II-14: NMR-Parameter der Erdalkalimetall-arsanide/-arsandiide $(\text{THF})_3\text{Ca}_5[\text{AsSi}^t\text{Bu}_3]_4[\text{As}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]_2$ **23**, $(\text{THF})_2\text{Sr}_6[\text{AsSi}^t\text{Bu}_3]_4[\text{As}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]_4$ **24** und $(\text{THF})_2\text{Ba}_6[\text{AsSi}^t\text{Bu}_3]_4[\text{As}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]_4$ **25** im Vergleich mit $\text{H}_2\text{AsSi}^t\text{Bu}_3$ (chemische Verschiebungen δ , 30°C , Lösemittel $[\text{D}_6]\text{Benzol}$).

	$\text{H}_2\text{AsSi}^t\text{Bu}_3$	23	24	25
^1H-NMR				
$\delta(\text{AsH})$	1.15	-1.37^a	n.b.	-1.12
$\delta(\text{AsHSi}^t\text{Bu}_3)$	1.10	1.34	1.45	1.38
$\delta(\text{AsSi}^t\text{Bu}_3)$	–	1.53/1.56	1.61	1.53
$\delta(\text{THF})$	–	1.47	1.43	1.36
$\delta(\text{THF})$	–	3.95	3.70	3.51
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR				
$\delta(\text{AsHSiC})$	23.37	24.46	25.06	25.21
$\delta(\text{AsSiC})$	–	24.99/25.60	25.23	26.23
$\delta(\text{AsHSiCMe}_3)$	30.57	31.82	32.86	31.64
$\delta(\text{AsSiCMe}_3)$	–	33.50/33.65	33.00	32.82
$\delta(\text{THF})$	–	24.81	26.46	25.67
$\delta(\text{THF})$	–	69.46	68.36	68.34
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$-NMR				
$\delta(\text{AsHSi}^t\text{Bu}_3)$	31.20	39.9	38.9	38.3
$\delta(\text{AsSi}^t\text{Bu}_3)$	–	40.7/42.3	42.7	42.6

^a Es wird ein weiteres magnetisch nicht äquivalentes AsH-Signal im Verhältnis 1:1 bei $\delta = -1.23$ gefunden.

3.4. Molekülstruktur von Tetramagnesium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **18**

Tetramagnesium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **18** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhielten wir durch Aufbewahren der Reaktionslösung für mehrere Tage bei Raumtemperatur. Alle Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden, die Wasserstoffatome wurden unter Vorgabe idealer Geometrie am jeweiligen Kohlenstoffatom mitgeführt. Die am Phosphoratom gebundenen Wasserstoffatome wurden isotrop frei verfeinert. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung sind in Kapitel III.3.3 zusammengestellt. Abbildung II-13 zeigt die Molekülstruktur und das Numerierungsschema von **18**. In Tabelle II-15 sind ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **18** aufgeführt.

Tabelle II-15: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Tetramagnesium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **18**. Die durch ein Inversionszentrum ($-x, -y + 1, -z$) generierten Atome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet.

	n = 1	n = 2	n = 3	n = 1'	n = 2'
Mg1-P(n)	263.7(1)	261.2(1)	257.3(1)	264.2(1)	
Mg2-P(n)	265.2(1)		253.0(1)	266.3(1)	255.6(1)
P(n)-Si(n)	227.77(9)	228.4(1)	226.1(1)		
P(n)-H(n)		130(3)	161(6)		
Mg1-P(n)-Mg2	68.04(3)		70.91(3)		
Mg1-P(n)-Mg1'	103.16(3)				
Mg1-P(n)-Mg2'	66.92(3)	68.86(3)			
Mg1'-P(n)-Mg2	67.02(3)				
Mg1'-P(n)-Mg2'	67.82(3)				
Mg2-P(n)-Mg2'	103.78(3)				
Mg1-P(n)-Si(n)	126.97(4)	151.00(4)	142.44(4)		
Mg2-P(n)-Si(n)	125.23(4)		146.65(5)		
Mg1'-P(n)-Si(n)	129.76(4)				
Mg2'-P(n)-Si(n)	130.96(4)	134.05(4)			

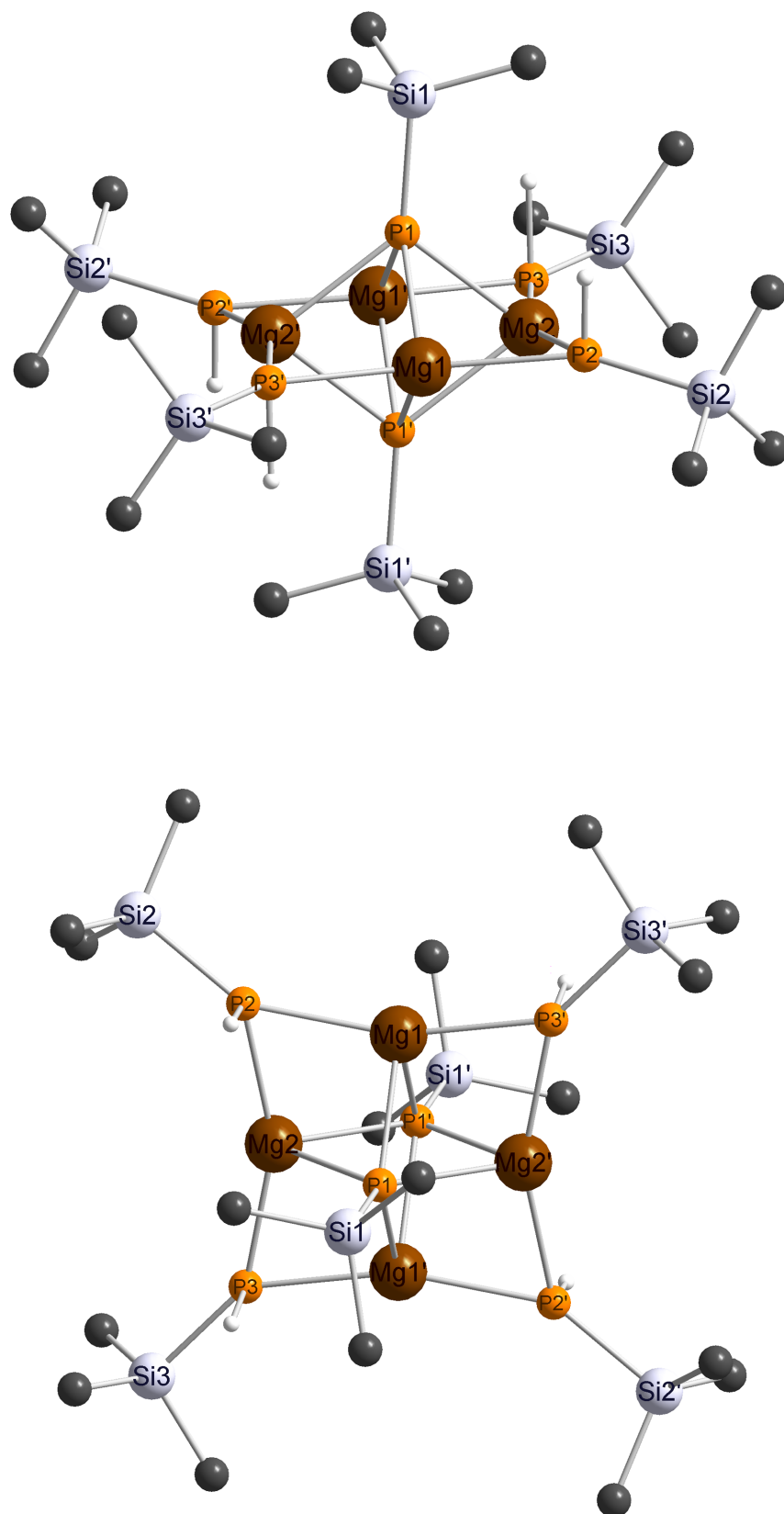


Abbildung II-13: Molekülstruktur und Numerierungsschema von Tetramagnesium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **18**. Der besseren Übersicht wegen wurde auf die Wiedergabe der Methylgruppen der *tert*-Butylreste verzichtet. Die Atome der durch Symmetrie erzeugten Molekülhälfte sind mit einem Apostroph gekennzeichnet.

Die Magnesium-Atome von **18** sind tetraedrisch von zwei Phosphanid- und zwei Phosphandiid-Liganden umgeben. Das P1-Atom der Phosphandiid-Substituenten zeigt mit einer Koordinationszahl von fünf eine ungewöhnliche quadratisch pyramidale Umgebung. Die Atome P2 und P3 der Phosphanid-Gruppen haben eine Koordinationszahl von vier mit dem isotrop frei verfeinerten Wasserstoffatom H2 bzw. H3. Das zentrale Gerüst ist ein Mg_4P_2 -Oktaeder mit den Phosphoratomen P1 und P1' in *trans*-Stellung. Die $\text{Mg}\cdots\text{Mg}$ -Ecken ($\text{Mg1}\cdots\text{Mg2}$ 296.0(1) pm, $\text{Mg1}\cdots\text{Mg2'}$ 292.2(1) pm) sind überbrückt von Phosphanid-Liganden (P2-Mg1-P3 160.67(4)°, P2'-Mg2-P3 157.84(5)°).

In einer anderen Betrachtungsweise stellt **18** ein dimeres Magnesium-tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid mit einem zentralen Mg1-P1-Mg1'-P1' (oder alternativ Mg2-P1-Mg2'-P1')-Cyclus als Grundfragment dar, das auf beiden Seiten mit einem $\text{Mg}[\text{P}(\text{H})\text{Si}^i\text{Bu}_3]_2$ -Molekül überkappt ist. Wegen der hohen Koordinationszahl von fünf am P1-Atom lassen sich lange $\text{Mg}(\text{n})\text{-P1}$ -Bindungen von 264 pm beobachten. Auch die im Vergleich zu anderen Magnesium-Phosphor-Verbindungen^[27] langen $\text{P}(\text{n})\text{-Si}(\text{n})$ -Bindungslängen sind eine weitere Folge der hohen Koordinationszahl und der intramolekularen Spannungen. Desweiteren stimmt die Abflachung der Mg_2PSi -Einheiten mit Winkelsummen von $\Sigma\text{M-P2-M}$ 354° und $\Sigma\text{M-P3-M}$ 360° mit dieser Beobachtung überein. Wegen der kristallographisch erzwungenen Symmetrie ist eine *cis/trans/cis/trans*-Konformation der PH-Funktion erkennbar, jedoch spricht die Breite des ^{31}P -NMR-Signals dafür, daß in Lösung auch andere Isomere vorliegen.

3.5. Molekülstrukturen der Erdalkalimetall-Phosphanid-/Phosphandiid-Polyeder vom Typ M_6P_8 von Calcium **19**, Strontium **20** und Barium **21**

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von Bis(tetrahydrofuran-*O*)hexacalcium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **19** erhielten wir durch Lagerung der Reaktionslösung für mehrere Wochen bei 0°C. Einkristallines Bis(tetrahydrofuran-*O*)hexastrontium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **20** und Bis(tetrahydrofuran-*O*)hexabarium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **21** läßt sich beim Abkühlen der Reaktionslösung auf 20°C erhalten.

Die Molekülstrukturen und die Numerierungsschemata von **19**, **20** und **21** sind in Abbildung II-14, Abbildung II-15 bzw. Abbildung II-16 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **19**, **20** und **21** sind in Tabelle II-16, Tabelle II-17 bzw. Tabelle II-18 zu finden.

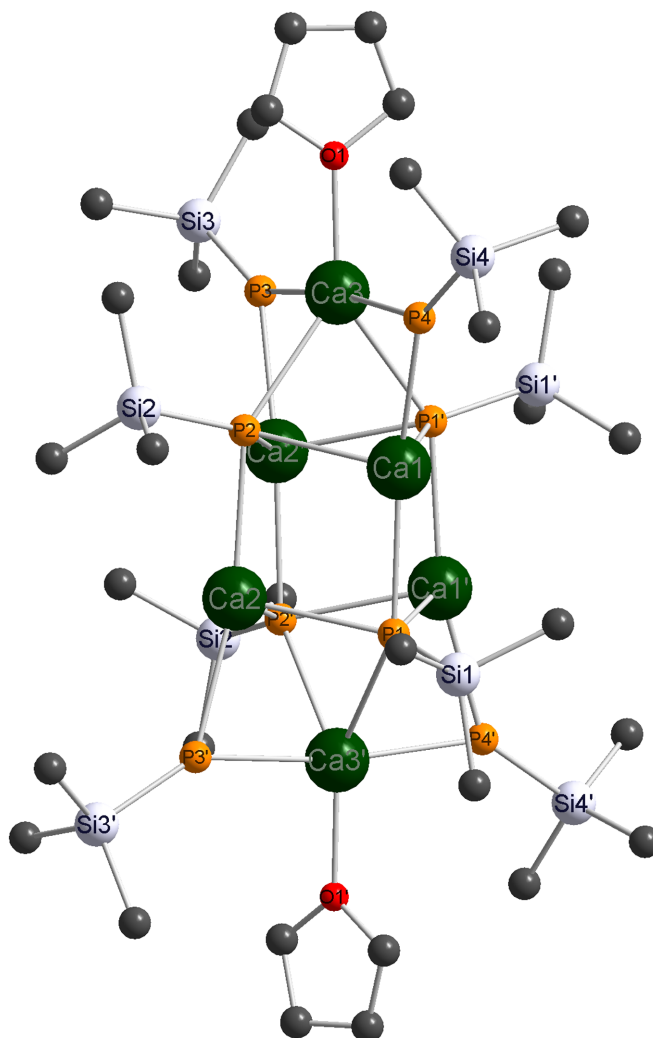


Abbildung II-14: Molekülstruktur und Numerierungsschema von Bis(tetrahydrofuran-*O*)hexacalcium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **19**. Der besseren Übersicht wegen wurde auf die Wiedergabe der Methylgruppen der *tert*-Butylreste und der Wasserstoffatome verzichtet. Die durch die kristallographische C_2 -Symmetrie erzeugten Atome ($-x+1, y, -z+0,5$) sind durch ein Apostroph gekennzeichnet.

Verbindung **19** und **21** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$, **20** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung sind in den Kapiteln III.3.10 (**19**), III.3.13 (**20**) und III.3.15 (**21**) zusammengestellt. Alle Wasserstoffatome wurden unter Vorgabe idealer Geometrie am jeweiligen Kohlenstoffatom mitgeführt.

Bei Verbindung **19** und **21** konnten alle Schweratome anisotrop verfeinert werden. In den von den Käfigmolekülen ausgebildeten Hohlräumen von **19** befinden sich pro Formeleinheit sechs Benzolmoleküle. Bei **20** wurde ein extrem kleiner Kristall vermessen, so daß der Datensatz von geringer Intensität war. Deswegen konnten die C-Atome C(02m) des einen THF-Liganden und einige Methylenkohlenstoffatome nur isotrop berücksichtigt werden. Außerdem wurde die *tert*-Butylgruppe mit den Atomen C(8m) mit Hilfe von Restraints in einer sinnvollen Geometrie fixiert. Für alle anderen Schweratome gelang eine anisotrope Verfeinerung. Die Struktur von **21** enthält zwei Moleküle Toluol und ein Tetrahydrofuran-Molekül zwischen den Barium-Phosphanid-Komplexen. Die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome von diesen Lösemittel-Molekülen wurden isotrop verfeinert.

Tabelle II-16: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Bis(tetrahydrofuran-*O*)hexacalcium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **19**. Die durch die kristallographische C_2 -Symmetrie erzeugten Atome ($-x+1, y, -z+0,5$) sind durch ein Apostroph gekennzeichnet.

	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4
P(n)–Ca1	294.0(2)	289.0(2)		287.0(2)
P(n)–Ca2	289.2(2)	294.4(2)		
P(n)–Ca3		300.1(1)	306.4(2)	307.3(2)
P(n)–Ca1'	288.5(2)			
P(n)–Ca2'		286.0(2)	289.9(1)	
P(n)–Ca3'	301.5(2)			
P(n)–Si(n)	223.5(2)	222.8(2)	225.4(2)	224.6(2)
Ca(n)–O1			239.9(4)	
Ca1...Ca(n)		377.4(4)	360.4(3)	
Ca1'...Ca(n)	376.4(4)	419.1(14)		
Ca2'...Ca(n)		381.0(19)	359.7(7)	
Ca1–P(n)–Si(n)	100.97(6)	131.76(6)		141.98(7)
Ca2–P(n)–Si(n)	133.49(6)	97.98(5)		
Ca3–P(n)–Si(n)			146.10(8)	143.28(7)
Ca1'–P(n)–Si(n)	133.37(6)	93.59(5)		
Ca2'–P(n)–Si(n)		134.29(7)	138.13(8)	
Ca3'–P(n)–Si(n)	114.68(6)			
P1'–Ca3–P(n)		77.81(4)		
P3–Ca3–P(n)				171.72(5)

Die Verbindungen **19**, **20** und **21** sind aufgebaut aus vier Tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid-Liganden und vier Tri(*tert*-butyl)silylphosphanid-Liganden, die von sechs Erdalkalimetallatomen zusammengehalten werden. Während die Phosphanid-Liganden ein vierfach koordiniertes Phosphoratom enthalten, sind die inneren Phosphoratome von vier Erdalkalimetallzentren und einem Siliciumatom umgeben.

Die zentrale Struktureinheit ist ein M_4P_4 -Heterocuban-Käfig. Zwei gegenüberliegende Flächen sind mit $(THF)M[P(H)Si^tBu_3]_2$ -Molekülen überdacht.

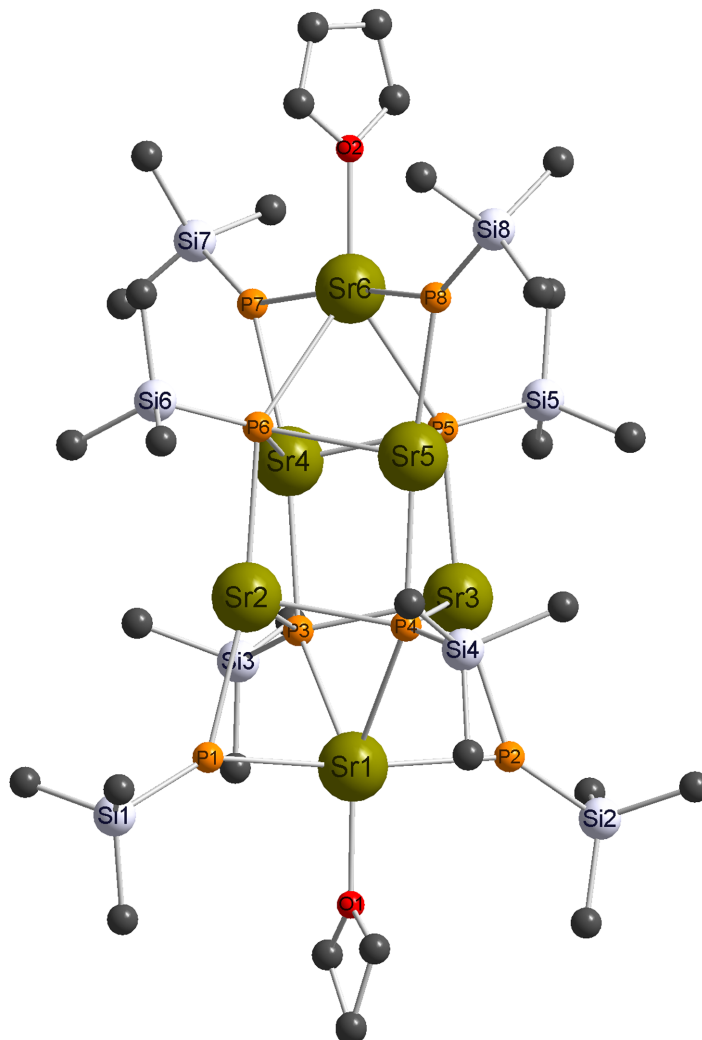


Abbildung II-15: Molekülstruktur und Numerierungsschema von Bis(tetrahydrofuran-*O*)hexastrontium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **20**. Der Übersichtlichkeit wegen wurden weder die Methylgruppen der *tert*-Butylreste noch die Wasserstoffatome eingezeichnet.

Die Erdalkalimetallatome dieser überdachenden Bisphosphanid-Einheiten sind verzerrt trigonal bipyramidal koordiniert. Die P–M–P-Winkel zwischen den axial angeordneten Phosphanid-Liganden betragen bei **19** $171.72(5)^\circ$ (P3–Ca3–P4), bei **20** $170.0(3)^\circ/170.4(3)^\circ$ (P1–Sr1–P2 bzw. P7–Sr6–P8) und bei **21** $170.30(7)^\circ/172.73(7)^\circ$ (P5–Ba5–P6 bzw. P7–Ba6–P8). Damit weichen diese MP_2 -Fragmente nur wenig von der Linearität ab. Hingegen sind die endocyclischen P–M–P-Winkel mit Werten von $77.81(4)^\circ$ (P1'–Ca3–P2 **19**), $75.9(2)^\circ/75.4(2)^\circ$ (P3–Sr1–P4 bzw. P5–Sr6–P6 **20**) und $72.36(5)^\circ/71.83(5)^\circ$ (P1–Ba5–P2 bzw. P3–Ba6–P4 **21**) wegen der Ringspannung sehr klein.

Die Wasserstoffatome der Phosphoratome der Phosphanid-Fragmente konnten nicht lokalisiert werden. Wegen der planaren M_2PSi -Fragmente könnten diese an beiden Seiten gebunden sein. Aus diesem Grund sind mehrere Isomere denkbar, jedoch zeigen die ^{31}P -NMR-Daten nur ein Signal für die PH-Gruppen.

Tabelle II-17: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Bis(tetrahydrofuran-*O*)-hexastrontium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **20**.

	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6	n = 7	n = 8
Sr1-P(n)	309.1(9)	311.7(8)	318.5(8)	321.5(8)				
Sr2-P(n)	305.1(9)		302.8(8)	301.3(8)		311.7(8)		
Sr3-P(n)		304.7(9)	302.7(7)	302.0(8)	311.1(8)			
Sr4-P(n)			310.8(8)		301.5(8)	302.2(9)	303.4(9)	
Sr5-P(n)				310.5(8)	300.8(8)	301.5(8)		302.2(10)
Sr6-P(n)					319.6(9)	321.7(8)	315.8(9)	314.9(10)
Sr(n)-O1/O2	252(2)					255(2)		
P(n)-Si(n)	224(1)	224(1)	223(1)	223(1)	223(1)	223(1)	223(1)	224(1)
Sr2...Sr(n)	380.4(4)		444.6(4)	402.9(4)	404.3(4)			
Sr3...Sr(n)	380.2(4)			406.2(4)	400.8(4)			
Sr4...Sr(n)					443.6(4)	382.1(4)		
Sr5...Sr(n)						381.0(4)		
Sr1-P(n)-Si(n)	148.8(5)	145.5(4)	114.3(4)	116.0(4)				
Sr2-P(n)-Si(n)	134.6(4)		132.2(3)	130.9(4)		97.5(3)		
Sr3-P(n)-Si(n)		136.3(4)	133.2(4)	134.0(2)	98.6(4)			
Sr4-P(n)-Si(n)			98.5(3)		130.9(4)	132.5(4)	140.0(4)	
Sr5-P(n)-Si(n)				97.9(4)	134.1(4)	132.7(4)		140.5(5)
Sr6-P(n)-Si(n)					113.9(4)	115.8(4)	143.7(4)	142.9(5)
P1-Sr1-P(n)		170.0(3)						
P3-Sr1-P(n)				75.9(2)				
P5-Sr6-P(n)						75.4(2)		
P7-Sr6-P(n)								170.4(3)

Alle Metallatome sind an vier Phosphoratome gebunden. Ihre Koordinationssphäre wird durch die Koordination eines Tetrahydrofuran-Moleküls oder durch agostische Wechselwirkungen mit *tert*-Butyl-Gruppen abgesättigt. Die M-P-Bindungslängen sind über einen weiten Bereich verteilt (286 pm – 307 pm **19**, 301 pm – 322 pm **20** bzw. 311 pm – 347 pm **21**). Die längsten M–P-Bindungen beobachtet man an den fünffach koordinierten Metallatomen der überdachenden Bisphosphanid-Moleküle. Die kürzesten M-P-Bindungen beobachtet man innerhalb der überdachten M_2P_2 -Cyclen, die M-P-Abstände zwischen diesen M_2P_2 -Cyclen sind signifikant länger.

Das M_4P_4 -Heterocubangerüst ist in allen Verbindungen auf gleiche Art verzerrt. Durch die Koordination eines Metallatoms oberhalb einer M_2P_2 -Fläche wird diese leicht gefaltet, weil dieses Erdalkalimetallatom die negativ geladenen Phosphoratome anzieht, während die Kationen elektrostatisch abgestoßen werden.

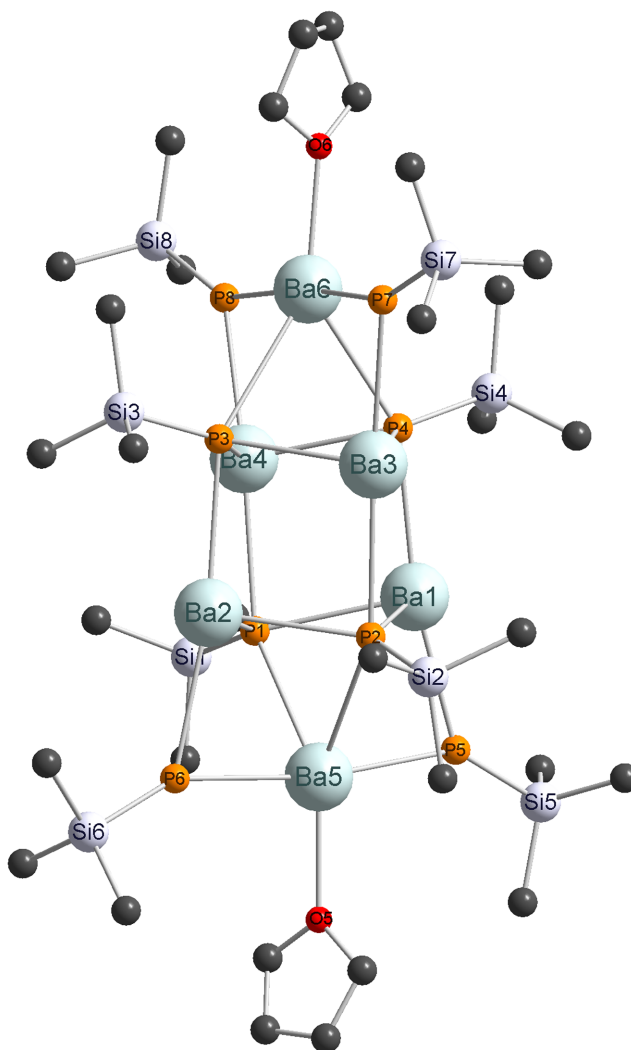


Abbildung II-16: Molekülstruktur und Numerierungsschema von Bis(tetrahydrofuran-*O*)hexabarium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **21**. Der Übersichtlichkeit wegen wurden weder die Methylgruppen der *tert*-Butylreste noch die Wasserstoffatome eingezeichnet.

Die M-O-Bindungslängen liegen im charakteristischen Bereich (240 pm **19**, 252/255 pm **20** bzw. 273 pm **21**).^[33,84] Der nahe Kontakt zwischen den Metallatomen der überdachenden Bisphosphanid-Einheiten und den benachbarten Metallzentren sind eine Folge der eher kleinen Koordinationzahl dieser Metallatome und der starken elektrostatischen Anziehung zwischen Dianionen und Dikationen.

Aufgrund der sterischen intramolekularen Belastungen findet man mit Werten von durchschnittlich 224 pm **19**, 223 pm **20** bzw. 222 pm **21** lange P(n)-Si(n)-Bindungslängen. Während diese Bindungen in **19** und **20** bei Betrachtung der Phosphanid- gegenüber den Phosphandiid-Substituenten um etwa 2-3 pm aufgeweitet sind, sind die P(n)-Si(n)-Bindungen bei **21** unabhängig davon, ob es sich bei dem Phosphor-Liganden um ein Mono- oder Dianion handelt. Die M-P(n)-Si(n)-Bindungswinkel der Erdalkalimetall-bisphosphanid-Fragmente von **19**, **20** und **21** sind im Vergleich zu den entsprechenden Winkeln innerhalb des Würfels deutlich größer, da zusätzlich die sterische Spannung zwischen den Tri(*tert*-butyl)silyl-Gruppen und benachbartem am Metallatom gebundenen Tetrahydrofuran-Molekül hinzukommt.

Tabelle II-18: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Bis(tetrahydrofuran-*O*)hexabarium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **21**.

	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6	n = 7	n = 8
Ba1-P(n)	314.3(2)	311.1(2)		325.6(2)	313.8(2)			
Ba2-P(n)	313.6(2)	314.7(3)	331.6(2)			322.7(2)		
Ba3-P(n)		333.3(2)	314.2(2)	315.5(2)			324.6(2)	
Ba4-P(n)	328.7(2)		313.4(2)	316.2(2)				318.3(2)
Ba5-P(n)	337.7(2)	339.5(2)			327.1(3)	322.2(3)		
Ba6-P(n)			347.4(2)	331.5(2)			320.7(3)	323.9(3)
Ba(n)-O(n)					272.7(6)	272.7(6)		
P(n)-Si(n)	222.3(3)	221.9(3)	222.0(3)	222.4(3)	221.8(3)	222.2(4)	222.3(3)	222.1(3)
Ba1...Ba(n)		469.89(7)	436.82(7)	422.10(8)	402.58(5)			
Ba2...Ba(n)			432.71(8)	435.14(7)	405.77(5)			
Ba3...Ba(n)				475.78(7)		409.53(5)		
Ba4...Ba(n)						401.42(5)		
Ba1-P(n)-Si(n)	133.3(1)	134.0(1)		98.36(9)	137.6(1)			
Ba2-P(n)-Si(n)	129.8(1)	128.5(1)	99.55(9)			128.5(1)		
Ba3-P(n)-Si(n)		101.1(1)	129.2(1)	133.2(1)			124.4(1)	
Ba4-P(n)-Si(n)	98.46(9)		132.2(1)	129.1(1)				134.0(1)
Ba5-P(n)-Si(n)	111.71(9)	107.9(1)			144.3(1)	153.2(1)		
Ba6-P(n)-Si(n)			111.62(9)	109.72(9)			155.6(1)	145.5(1)
P1-Ba5-P(n)		72.36(5)						
P5-Ba5-P(n)						170.30(7)		
P3-Ba6-P(n)				71.83(5)				
P7-Ba6-P(n)								172.73(7)

Vergleicht man die Molekülstruktur des Triisopropyl-Derivats $\{(\text{THF})_2\text{Sr}_3(\mu_4\text{-PSi}^i\text{Pr}_3)_2[\mu_2\text{-P(H)Si}^i\text{Pr}_3]_2\}_2$ ^[29] **A** mit der entsprechenden tri(*tert*-butyl)silylsubstituierten Strontium-Verbindung **20**, so zeigen beide Verbindungen trotz des sterisch weniger anspruchsvollen Triisopropylsilyl-Restes als zentrales Strukturelement ein Sr_6P_8 -Polyeder (vgl. Abbildung II-11).

Im Unterschied zu **A**, in der die Erdalkalimetallatome der überdachenden Bisphosphanid-Einheiten durch die Koordination von zwei Tetrahydrofuran-Molekülen die Koordinationszahl sechs (oktaedrische Umgebung) besitzen, sind die entsprechenden Metallzentren (Sr1 bzw. Sr6) von **20** fünffach (trigonal bipyramidal) koordiniert. Deswegen sind die zum Sr1- bzw. Sr6-Atom ausgebildeten Bindungen in Verbindung **20** kürzer als in **A**, während die raumfüllendere aliphatische Hülle in **20** ansonsten zu einer schwachen Aufweitung der Bindungslängen innerhalb dieses Komplexes führt. Darüberhinaus sind die Sr1-P(n)-Si(n)-Winkel bei **20** weniger stark aufgeweitet als die entsprechenden Winkel des Triisopropyl-Derivats **A**.

3.6. Molekülstrukturen der Erdalkalimetall-Arsanid-/Arsandiid-Polyeder vom Typ Ca_5As_6 **23** und Ba_6As_8 **25**

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von Tris(tetrahydrofuran-*O*)pentacalcium-bis[tri(*tert*-butyl)silylarsanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **23** und Bis(tetrahydrofuran-*O*)hexabarium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylarsanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **25** schieden sich aus den eingeeengten Reaktionslösungen nach mehreren Tagen durch Lagern bei -25°C ab, wobei von **23** zwei Kristallfraktionen mit unterschiedlichen Lösemittelmolekülen im Kristallgitter isoliert werden konnten (Abbildung II-18). In Abbildung II-17 bzw. Abbildung II-19 sind die Molekülstrukturen und die Numerierungsschemata von **23a/b** und **25** dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel dieser Polyeder sind in Tabelle II-19 (**23a/b**) und Tabelle II-20 (**25**) aufgeführt.

Verbindung **23** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2$ (**23a**) und $P2_1/c$ (**23b**), Verbindung **25** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung sind in den Kapiteln III.3.11 (**23a**), III.3.12 (**23b**) und III.3.16 (**25**) zu finden. Die Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter dieser Erdalkalimetall-Arsen-Käfige sind der Tabelle III-6 (**23a**), der Tabelle III-7, (**23b**) und der Tabelle III-8 (**25**) zu entnehmen.

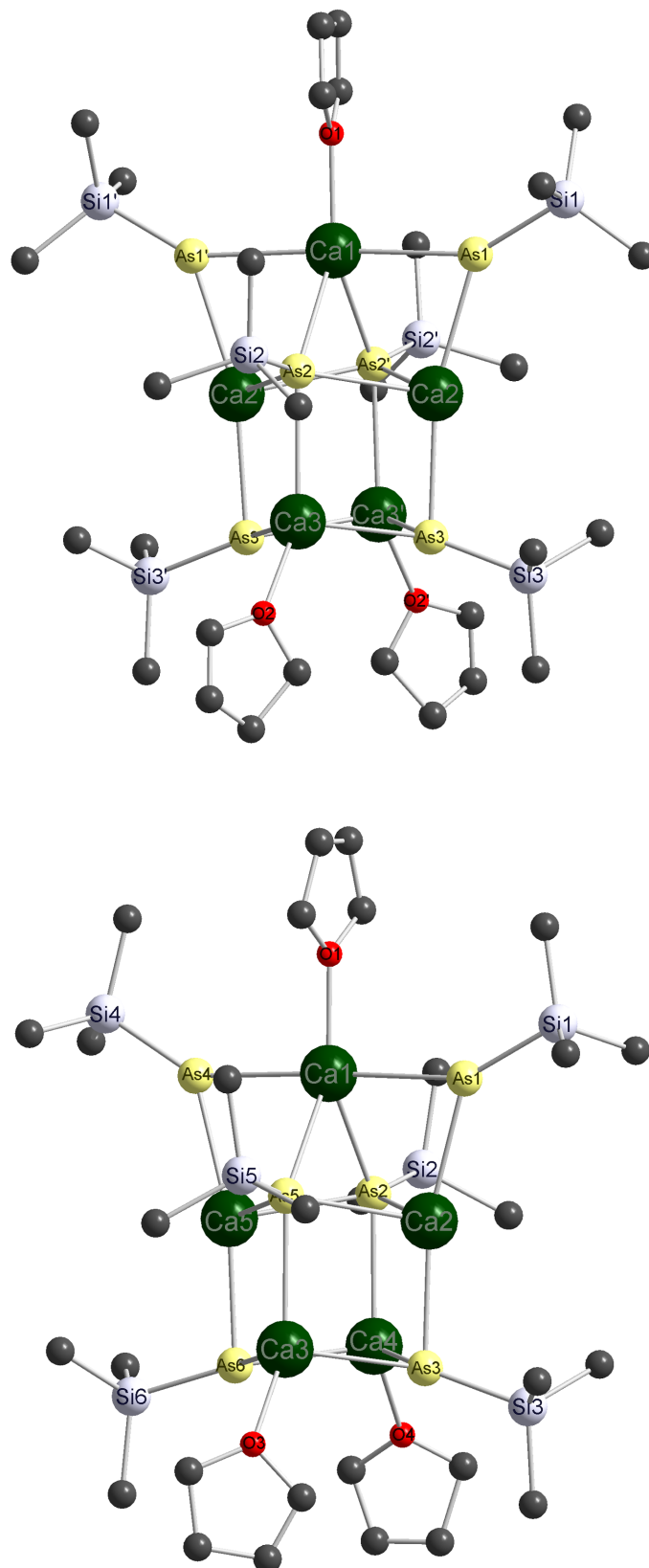


Abbildung II-17: Molekülstruktur und Numerierungsschema von Tris(tetrahydrofuran-*O*)pentacalcium-bis[tri(*tert*-butyl)silylarsanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **23a** (oben) und **23b** (unten). Der besseren Übersicht wegen wurde auf die Wiedergabe der Methylgruppen der *tert*-Butylreste und der Wasserstoffatome verzichtet. Die symmetrieäquivalenten Atome (-*x*, *y*, -*z*+2) von **23a** sind durch ein Apostroph gekennzeichnet.

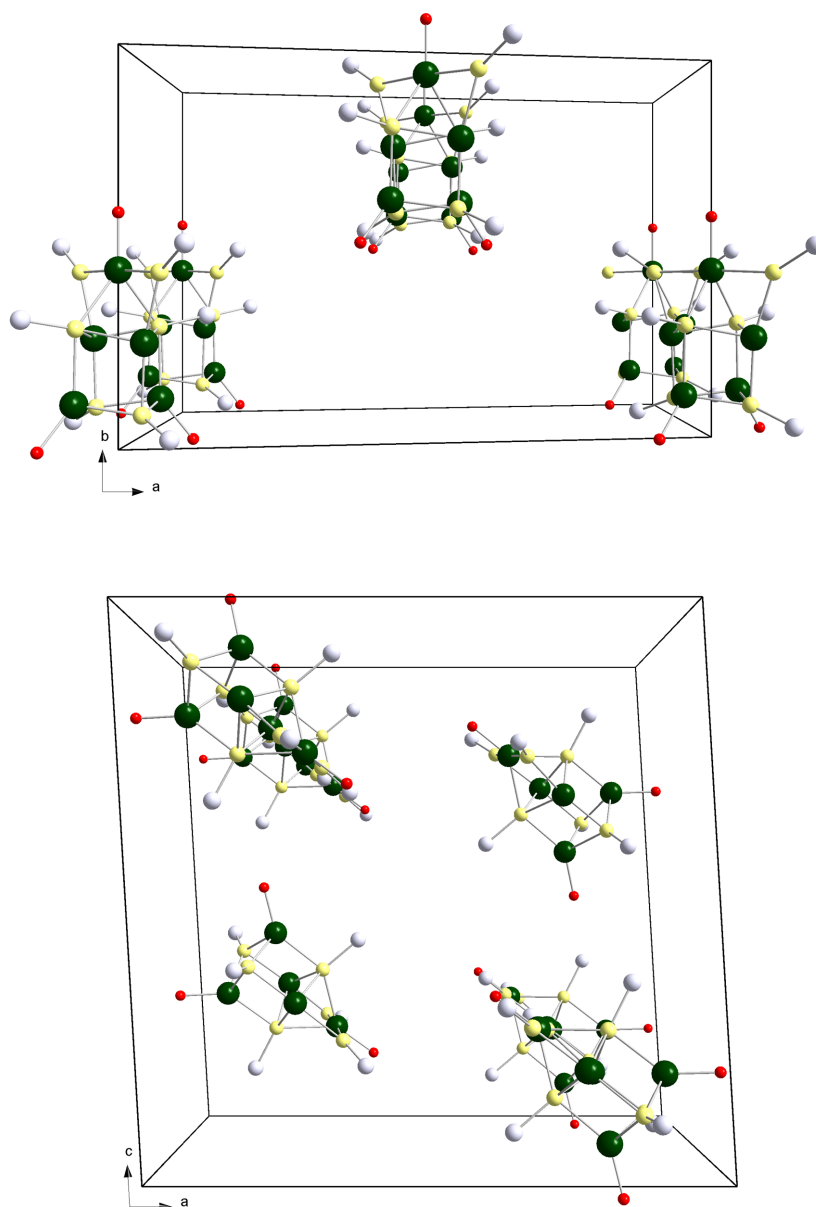


Abbildung II-18: Molekulanordnung von Tris(tetrahydrofuran-*O*)pentacalcium-bis[tri(*tert*-butyl)silylarsanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **23a** in der Elementarzelle mit Blickrichtung auf die *ab*-Ebene (oben) und von **23b** mit Blickrichtung auf die *ac*-Ebene (unten). Auf die Wiedergabe der Kohlenstoff und Wasserstoffatome wurde verzichtet.

In den von den Käfigmolekülen ausgebildeten Hohlräumen von **23a** befinden sich pro Formeleinheit zwei Moleküle Benzol, in den von **23b** ein Molekül Toluol. Verbindung **25** enthält ein Benzol-Molekül zwischen den Barium-Arsen-Komplexen. Ein Tetrahydrofuran-Ligand von **23b** ist auf zwei Lagen fehlgeordnet und konnte deswegen nur isotrop verfeinert werden. Ansonsten konnten bei **23a**, **23b** und **25** alle Schweratome anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatome wurden unter Vorgabe idealer Geometrie am jeweiligen Kohlenstoffatom mitgeführt.

Abbildung II-18 gibt die Molekülanordnung in den Elementarzellen von **23a** und **23b** wieder. Während sich die Bindungslängen und –winkel erwartungsgemäß kaum unterscheiden (vgl. Tabelle II-19), weisen die beiden Kristallfraktionen in den Elementarzellen deutliche Packungsunterschiede auf. In **23a** sind alle Moleküle in gleicher Orientierung entlang der b-Achse ausgerichtet. Hingegen stehen sich in **23b** die Moleküle entlang der Flächendiagonalen der ac-Ebene abwechselnd gegenüber.

Tabelle II-19: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Tris(tetrahydrofuran-*O*)pentacalcium-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **23a** und **23b**. Die symmetrieäquivalenten Atome (-x, y, -z+2) von **23a** sind durch ein Apostroph gekennzeichnet.

	23a			23b					
	n = 1	n = 2	n = 3	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6
Ca1-As(n)	306.52(5)	303.1(4)		304.4(1)	304.8(1)		305.6(1)	304.0(3)	
Ca2-As(n)	294.5(1)	294.4(7)	291.1(1)	293.7(9)	294.0(4)	291.0(9)		294.5(4)	
Ca3-As(n)		304.5(1)	285.1(6)			287.9(5)		303.4(9)	289.1(5)
Ca4-As(n)					301.0(9)	289.0(5)			285.9(3)
Ca5-As(n)					295.5(3)		294.7(7)	292.9(4)	290.7(9)
Ca(n)-O(n)	237.2(6)	234.5(4)		236.2(7)		235.7(3)	233.9(1)		
As(n)-Si(n)	233.2(8)	232.1(7)	228.0(9)	232.9(3)	232.1(7)	231.3(1)	233.6(1)	232.0(8)	229.6(2)
Ca1...Ca(n)		364.4(6)			366.5(5)			362.4(10)	
Ca2...Ca(n)			387.8(5)			386.9(6)	385.0(2)	443.5(1)	
Ca3...Ca(n)							382.1(14)	387.4(1)	
Ca4...Ca(n)								388.3(2)	
Ca2'...Ca(n)	364.4(6)	440.0(2)	385.1(1)						
Ca3'...Ca(n)		385.1(1)	388.4(2)						
Ca1-As(n)-Si(n)	149.28(5)	117.99(4)		150.45(4)	116.29(4)		147.22(4)	117.23(4)	
Ca2-As(n)-Si(n)	135.11(4)	132.43(4)	106.98(5)	133.89(4)	133.13(4)	107.21(4)		126.50(4)	
Ca2'-As(n)-Si(n)		130.45(4)							
Ca3-As(n)-Si(n)		99.33(4)	137.49(5)			143.14(5)		99.78(4)	132.58(5)
Ca3'-As(n)-Si(n)			135.25(4)						
Ca4-As(n)-Si(n)					100.87(4)	132.41(5)			143.39(6)
Ca5-As(n)-Si(n)					129.16(4)		137.92(4)	135.16(4)	103.70(5)
As1-Ca1-As(n)							176.21(4)		
As2-Ca1-As(n)								75.82(2)	
As1'-Ca1-As(n)	176.48(6)								
As2'-Ca1-As(n)		76.85(4)							

Die Molekülstruktur von Verbindung **25** ist in analoger Weise zu den entsprechenden Erdalkalimetall-Phosphor-Polyedern des Typs M_6P_8 (Kapitel 3.5) aus vier Tri(*tert*-butyl)silylarsandiid-Liganden und vier Tri(*tert*-butyl)silylarsanid-Liganden aufgebaut, die von sechs Bariumatomen zusammengehalten werden. Die zentrale Struktureinheit ist ein M_4As_4 -Heterokubankäfig, bei dem zwei gegenüberliegende Flächen mit $(THF)M[As(H)Si^tBu_3]_2$ -Molekülen überdacht sind.

Das Gerüst der Calcium-Verbindung **23** entspricht grundsätzlich dem von **25**, jedoch fehlt bei **23** eines der zwei überdachenden (THF)M[As(H)Si^{*t*}Bu₃]₂-Fragmente. Die Koordinationssphäre der aus diesem Grund nur mit drei Arsenatomen gebundenen Metallatome wird durch die Anlagerung je eines Tetrahydrofuran-Moleküls abgesättigt. Wohingegen in **25** nur die Arsanid-Liganden vierfach koordinierte Arsenatome enthalten, sind in **23** auch zwei Arsenatome der Arsandiid-Gruppen nur von drei anstelle von vier Erdalkalimetallzentren und einem Siliciumatom umgeben. Das M₄As₄-Heterokubangerüst von **23** und **25** ist in ähnlicher Art und Weise verzerrt, wie wir es schon für die entsprechenden Phosphor-Derivate beobachten konnten (vgl. Kapitel 3.5).

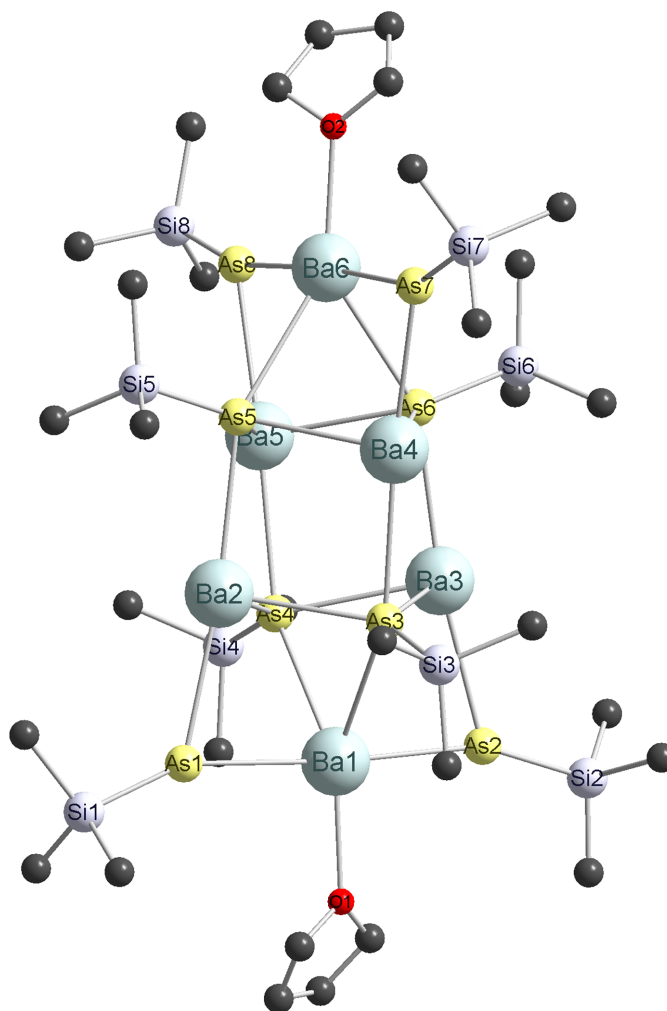


Abbildung II-19: Molekülstruktur und Numerierungsschema von Bis(tetrahydrofuran-*O*)hexabarium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylarsanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **25**. Der besseren Übersicht wegen wurde auf die Wiedergabe der Methylgruppen der *tert*-Butylreste und der Wasserstoffatome verzichtet.

Die Erdalkalimetallatome der überdachenden Bisarsanid-Einheiten zeigen als Koordinationspolyeder trigonale Bipyramiden mit den Arsanid-Liganden in den apicalen Positionen (As1-Ca1-As1' 176.48(6)° **23a**, As1-Ca1-As4 176.21(4)° **23b**, As1-Ba1-As2 175.00(7)°, As7-Ba6-As8 174.96(7)° **25**). Die Ringspannung führt bei den endocyclischen As-M-As-Winkeln zu kleinen Werten (As2-Ca1-As2' 76.85(4)° **23a**, As2-Ca1-As5 75.82(2)° **23b**, As3-Ba1-As4 72.14(5)°, As5-Ba6-As6 71.78(5)° **25**). Die an das Arsenatom gebundenen Wasserstoffatome der Arsanid-Liganden konnten nicht gefunden werden.

Tabelle II-20: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Bis(tetrahydrofuran-*O*)hexabarium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylarsanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **25**.

	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6	n = 7	n = 8
Ba1-As(n)	330.2(2)	329.4(2)	338.0(2)	339.8(2)				
Ba2-As(n)	330.4(2)		321.4(2)	320.6(2)	337.1(2)			
Ba3-As(n)		330.8(3)	322.3(2)	321.5(2)		334.8(2)		
Ba4-As(n)			332.6(2)		319.6(2)	320.9(2)	326.5(3)	
Ba5-As(n)				339.1(2)	320.7(2)	322.1(2)		331.8(3)
Ba6-As(n)					340.1(2)	339.7(2)	326.8(2)	326.0(2)
Ba(n)-O(n)	267.0(15)					268.8(15)		
As(n)-Si(n)	231.2(5)	231.9(6)	231.2(5)	233.0(6)	232.5(5)	232.7(5)	230.9(7)	231.9(5)
Ba2...Ba(n)	414.5(2)		490.5(3)	441.8(2)	442.4(3)			
Ba3...Ba(n)	410.6(4)			442.1(4)	442.9(2)			
Ba4...Ba(n)					489.4(3)	412.6(4)		
Ba5...Ba(n)						414.2(3)		
Ba1-As(n)-Si(n)	157.1(3)	159.3(4)	107.2(3)	108.2(3)				
Ba2-As(n)-Si(n)	125.1(3)	126.7(3)		134.6(3)	100.3(3)			
Ba3-As(n)-Si(n)		123.1(2)	133.9(3)	125.7(3)		99.4(3)		
Ba4-As(n)-Si(n)			100.4(3)		129.1(3)	128.9(3)	126.9(4)	
Ba5-As(n)-Si(n)				100.8(3)	131.2(3)	131.9(3)		119.3(4)
Ba6-As(n)-Si(n)					107.9(2)	108.4(3)	154.6(4)	162.7(4)
As1-Ba1-As(n)		175.00(7)						
As3-Ba1-As(n)				72.14(5)				
As5-Ba6-As(n)						71.78(5)		
As7-Ba6-As(n)								174.96(7)

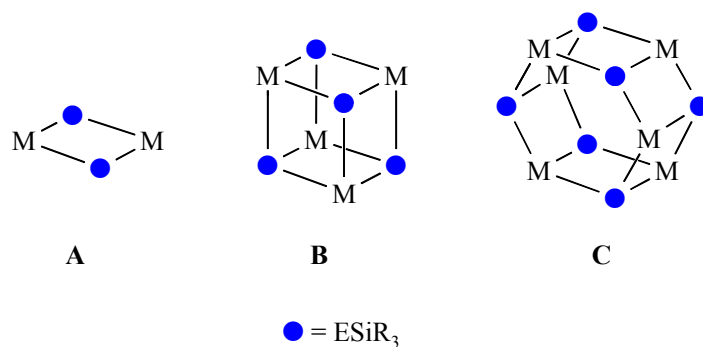
Wie bei den entsprechenden Erdalkalimetall-Phosphor-Käfigen sind die M-As-Bindungslängen über einen weiten Bereich verteilt (285 pm – 306 pm **23a**, 286 pm – 306 pm **23b**, 320 pm – 340 pm **25**). Die längsten M-As-Bindungen findet man an den fünffach koordinierten Metallatomen der überdachenden Bisarsanid-Einheiten.

Die kürzesten M-As-Bindungen findet man bei **25** wie erwartet innerhalb der überdachten Ba₂As₂-Cyclen. Bei der Ca₅As₆-Käfigverbindung hingegen sorgt die fehlende Koordination eines zweiten überdachenden (THF)M[As(H)Si^tBu₃]₂-Fragmentes und die damit verbundene Verringerung der sterischen Spannung zwischen den Tri(*tert*-butyl)silyl-Substituenten der Heterocubaneinheit für die kürzesten Ca-As-Abstände innerhalb des Ca₃-As₃-Ca_{3'}-As_{3'}-**23a** bzw. Ca₃-As₃-Ca₄-As₆-Cyclus **23b**. Aus dem gleichen Grund sind die Ca₂-As₃-Si₃- und Ca_{2'}-As_{3'}-Si_{3'}-Winkel in **23a** bzw. Ca₂-As₃-Si₃- und Ca₅-As₆-Si₆-Winkel in **23b** im Vergleich zu den entsprechenden Winkeln bei Polyedern des Typs M₆E₈ deutlich aufgeweitet. Mit Werten von durchschnittlich 232 pm findet man für **23a/b** und **25** lange As-Si-Bindungslängen. Die M-O-Bindungslängen liegen im charakteristischen Bereich.^[33,84]

4. Homometallische Tri(*tert*-butyl)silylpenteldiide der Erdalkalimetallo und von Zinn(II) mit Käfigstrukturen des Typs $M_{2n}E_{2n}$

4.1. Übersicht

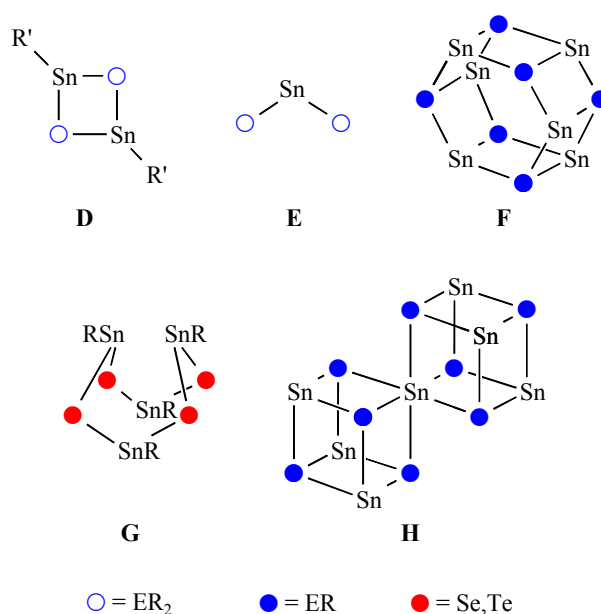
Die Synthese homometallischer Penteldiide der Hauptgruppenmetalle ist seit den letzten Jahren aufgrund ihres erwarteten synthetischen Potentials und ihrer strukturellen Vielfalt von stark wachsendem Interesse. Bei den Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)penteliden wurden häufig polymere Ketten, cyclische Oligomere und offene Leiterstrukturen gefunden. Beispiele hierfür stellen die in Kapitel 1.4 erwähnten Lithium-Derivate und polymere Verbindungen wie $[MP(SiMe_3)_2]_\infty$ ($M = K, Rb, Cs$)^[139] dar. Auch die bisher strukturell untersuchten Metall-Penteldiide der divalenten Metalle des Typs $[(L)_mM=ER]_n$ sind nicht monomer, sondern formen Oligomere und Käfigverbindungen. Sperrige Substituenten am Pentelatom sind notwendig, um Polymerisationen zu vermeiden und in gewöhnlichen organischen Lösemitteln lösliche Derivate isolieren zu können. Die Reaktion von $AlCp^*$ mit Triisopropylsilylazid ergab $[Cp^*AlNSi^iPr_3]_2$ mit einem Al_2N_2 -Cyclus^[140] (**A**), während eine monomere Spezies mit einer $M=E$ -Doppelbindung immer noch unbekannt ist. Erdalkalimetall-imide sind nur für Magnesium gut bekannt und strukturell charakterisiert. *Power* und Mitarbeiter konnten ein hexameres Magnesium-phenyl-^[126] und naphthylimid^[127] mit einem zentralen hexagonalen Mg_6N_6 -Prisma (**C**) isolieren. Von der selben Forschungsgruppe wurde ein heteroleptisches, Bromid enthaltendes Magnesium-imid mit einer zu Adamantan ähnlichen Mg_6N_4 -Struktur isoliert.^[128] Auch die Verbindungen vom Typ $[HMESi^iPr_3]_6$ ($M = Al, E = P, As; M = Ga, E = As$)^[135] kristallisieren mit einem verzerrt hexagonalen M_6E_6 -Prisma (**C**).



Schema II-7: Schematische Strukturen von $[MESiR_3]_n$ ($M = M^{II}, R'M^{III}, E = N, P, As; n = 2, 4, 6$).

Wie von *Westerhausen* und Mitarbeitern vor kurzer Zeit berichtet, ergab die Magnesiierung der sterisch anspruchsvollen Triisopropylsilylpentelane $\text{H}_2\text{ESi}^i\text{Pr}_3$ ($\text{E} = \text{P},^{[94]} \text{As}^{[57]}$) in Tetrahydrofuran tetrameres (Tetrahydrofuran)magnesium-triisopropylsilylphosphandiid^[137] bzw. -arsandiid^[134] mit einem zentralen Mg_4E_4 -Heterocubankäfig (**B**) und das Tetrahydrofuran-Addukt $(\text{THF})_4[\text{MgPSi}^i\text{Pr}_3]_6$ mit einem verzerrt hexagonalen M_6P_6 -Prisma (**C**) (vgl. Schema II-7). Die Umsetzung der Trialkylsilylpentelane H_2ESiR_3 ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$; $\text{R} = {}^i\text{Pr}, {}^t\text{Bu}$) mit Dibutylmagnesium bzw. Calcium-, Strontium- und Barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] in Toluol führte hingegen über die entsprechenden Erdalkalimetall-bispentelide (vgl. Kapitel 2) nur zu gemischten Pentelid-/Penteldiid-Verbindungen (vgl. Kapitel 3).^[141] Deren zentrale Struktureinheiten sind mit wenigen Ausnahmen ebenfalls $\text{M}_{2n}\text{E}_{2n}$ -Käfige mit $n = 2$ für Calcium, Strontium und Barium bzw. $n = 1$ und $n = 3$ für Magnesium, bei denen jedoch eine bzw. zwei gegenüberliegende Flächen von $\text{M}[\text{E}(\text{H})\text{SiR}_3]_2$ -Molekülen überdacht sind. Homoleptische Penteldiide von Calcium, Strontium und Barium sind bisher unbekannt.

In der Substanzklasse der weniger elektropositiven Metalle wie Zinn(II) isolierten vor über zwanzig Jahren *du Mont* und *Kroth* dimeres Bis[di(*tert*-butyl)phosphanyl]stannylen vom Typ **D** mit einem zentralen Sn_2P_2 -Cyclus (vgl. Schema II-8).^[142] Die erste strukturelle Charakterisierung eines Bis(phosphanyl)stannylens gelang *Buhro* und Mitarbeitern^[143] beim dimeren Bis[bis(trimethylsilyl)phosphanyl]stannylen, das in der *cis*-Konfiguration kristallisiert.



Schema II-8: Auswahl bekannter Zinn-Käfigverbindungen.

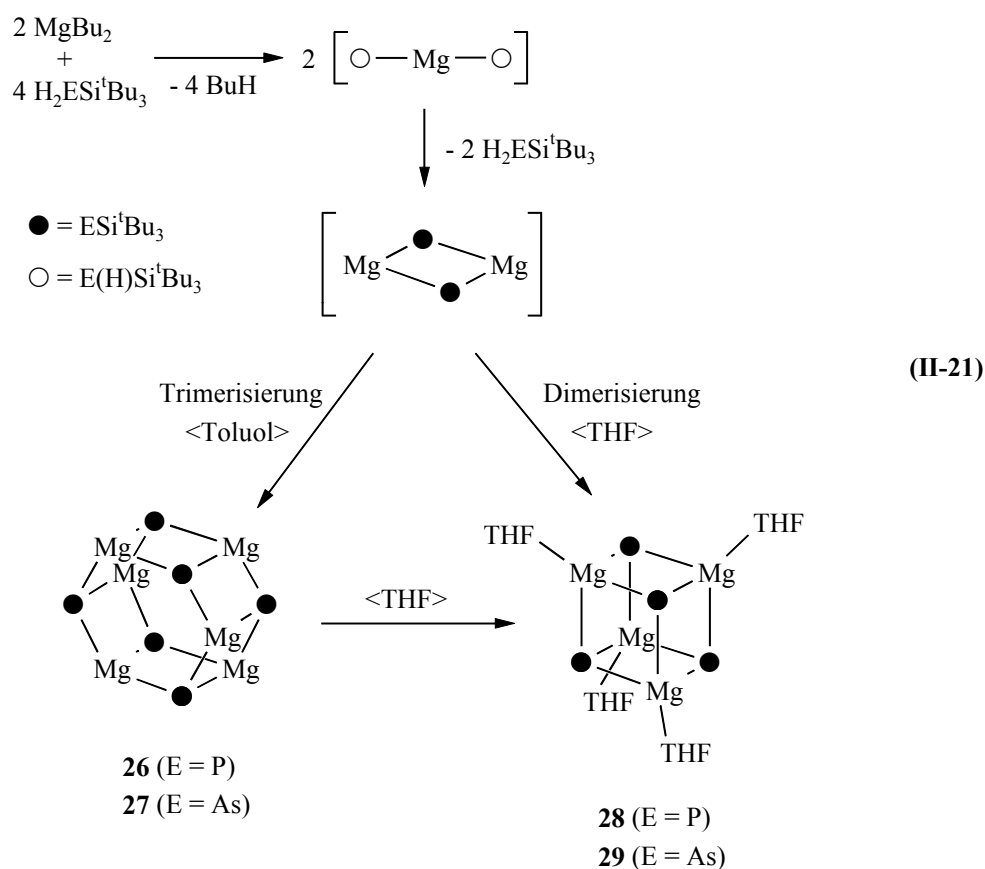
Das homologe Bis(arsanyl)stannylene liegt isotyp vor.^[144] Im dimeren, zentrosymmetrischen *trans*-Chloro-[di(*tert*-butyl)arsanyl]stannylene^[145] beobachtet man im Gegensatz zu den homoleptischen Derivaten einen planaren Sn₂As₂-Cyclus. Eine weitere Vergrößerung des sterischen Anspruchs der Silylreste erlaubt die Isolierung monomerer Bis(phosphanyl)- und Bis(arsanyl)stannylene vom Typ **E**.^[146] Der Nachweis von homoleptischen Zinn(II)-trimethylsilylphosphandiiden mißlang jedoch. Erst seit kürzerer Zeit ist ein homometallisches, hexameres Phosphandiid^[133] und Arsandiid^[134] von Zinn(II) bekannt (**F**), obwohl gelbes Tetra(*tert*-butyliminostannylene) mit einem Tetraazatetrastannacuban-Gerüst bereits vor zwanzig Jahren isoliert wurde.^[136a,b] Zahlreiche weitere Beispiele für Zinn(II)-imide sind bis heute veröffentlicht worden.^[147] Wie von *Weidenbruch* und Mitarbeitern berichtet, konnten auch ungewöhnliche M₄E₄-Käfigformationen vom Typ **G** stabilisiert werden. Als Beispiele hierfür wurden Cluster der Summenformel [(^tBu₃SiSn)₄E₄] mit den Chalkogenen E = Se, Te angeführt.^[9a] Die Isolierung eines strukturell interessanten Zinnimids des Typs **H** mit Zinnatomen in verschiedenen Oxidationsstufen (Sn^{II}/Sn^{IV}) gelang erst kürzlich.^[148]

4.2. Darstellung

Bis heute waren nur wenige Beispiele für homometallische Penteldiide der divalenten Metalle wie Erdalkalimetall und Zinn(II) bekannt. In diesem Kapitel können wir von neuen solvensfreien und solvenshaltigen Käfigverbindungen des Typs M_{2n}E_{2n} (mit E = P, As) berichten, bei denen die Zahl n der Pentelatome mit der Anzahl n der Metallatome übereinstimmt. Wir werden zeigen, daß auch in diesen Fällen die Ausbildung eines bestimmten Strukturtyps nicht nur von der Größe der Metall- bzw. Pentelatome, sondern vor allem vom Raumanspruch der trialkylsilylsubstituierten Pentel-Liganden sowie vom verwendeten Lösemittel beeinflusst wird. Bei unseren Untersuchungen in der Verbindungsklasse der Phosphandiide und Arsandiide werden wir erneut den im Vergleich zur Triisopropylsilylgruppe sperrigeren Tri(*tert*-butyl)silylrest verwenden.

Die Magnesiierungen der Pentelane H₂ESi^tBu₃ (E = P,^[50] As) mit einer äquimolaren Menge von im Handel erhältlichem Dibutylmagnesium in einem Lösemittelgemisch aus Heptan und Toluol ergeben gemäß Gleichung (II-21) hexameres donorfreies Magnesium-tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid **26**^[26] bzw. Magnesium-tri(*tert*-butyl)silylarsandiid **27** mit je einem zentralen nur leicht verzerrten hexagonalen Mg₆E₆-Prisma (E = P bzw. As).

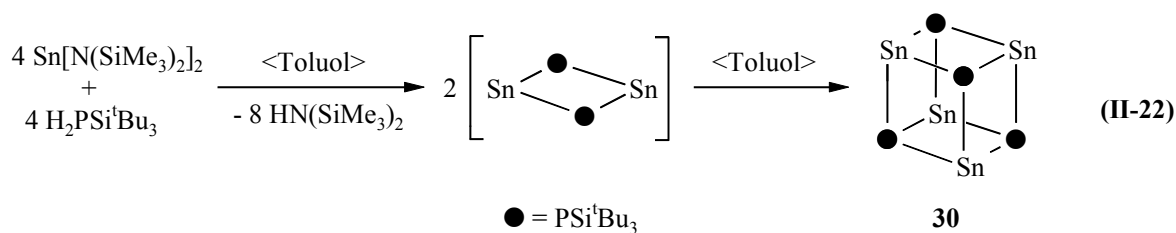
Die in Gleichung (II-21) in Klammern dargestellten Derivate sind nicht isoliert worden. Verbindung **26** und **27** stellen bisher völlig unbekannte Vertreter für solvensfreie homoleptische Erdalkalimetall-phosphandiide und –arsandiide dar. Derartige Verbindungen haben eine große Bedeutung als Quelle für $[\text{RE}]^{2-}$ -Anionen. Beide Derivate gehören mit $n = 3$ der Gruppe der $\text{M}_{2n}\text{E}_{2n}$ -Käfige an. Im Falle des Phosphorderivates **26** lassen sich aus der Lösung thermochrome gelbe Quader isolieren. Beim Erwärmen werden diese gelben Kristalle ab einer Temperatur von etwa 200-250°C farblos, wohingegen bis zu einer Temperatur von annähernd 400°C kein Schmelzen der Verbindung beobachtet werden kann. Die hohe Symmetrie dieser oligomeren Verbindungen **26** und **27** läßt sich NMR-spektroskopisch anhand der chemisch und magnetisch äquivalenten Si^tBu_3 -Gruppen nachweisen (vgl. Kapitel 4.4). Die Konstitutionen beider Verbindungen wurden durch Kristallstrukturanalysen bestätigt. Im Falle des Arsen-Derivates reichte das Ergebnis der Messung aufgrund einer sehr geringen Kristallqualität nur für eine Aussage über das strukturelle Grundgerüst von **27** aus (vgl. Kapitel 4.5).



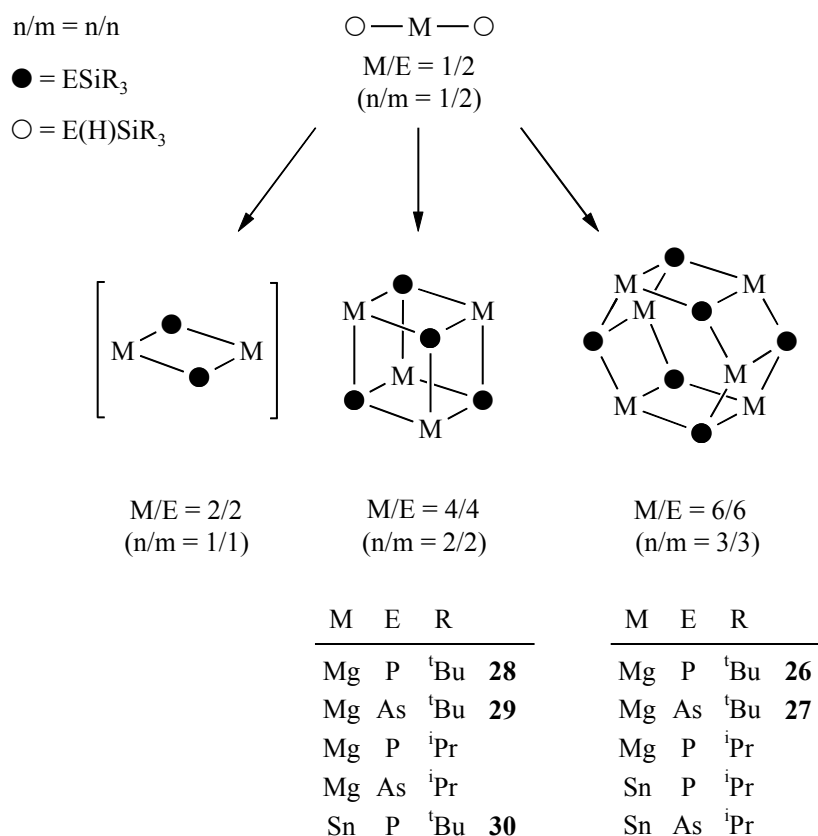
Die Durchführung dieser Reaktionen im Lösemittel Tetrahydrofuran führt gemäß Gleichung (II-21) wegen der sterischen Spannung bedingt durch die intramolekulare Abstoßung zwischen den Tetrahydrofuran-Molekülen und den Trialkylsilyl-Substituenten zur Bildung von tetrameren (Tetrahydrofuran)magnesium-tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid **28**^[27] bzw. (Tetrahydrofuran)magnesium-tri(*tert*-butyl)silylarsandiid **29** mit je einem zentralen Mg_4E_4 -Heterocubankäfig (E = P, As). Damit gehören auch diese Derivate zu der Gruppe der $\text{M}_{2n}\text{E}_{2n}$ -Käfige ($n = 2$). In diesen Molekülen sind sowohl die Magnesium- als auch die Pentelatome vierfach koordiniert. Die Konstitution beider Verbindungen konnte durch die Anfertigung von Kristallstrukturanalysen bestätigt werden (vgl. Kapitel 4.6). Die Synthese von dimerem $[\text{MgESiR}_3]_2$ war bisher nicht erfolgreich, da der sterisch sehr anspruchsvolle Tri(*tert*-butyl)silyl-Substituent immer zu einem Hexamer führt. Auch die Erhöhung der intramolekularen Spannung ausgehend von **26** erreicht durch das Binden von neutralen Coliganden wie THF nur eine Tetramerisierung (vgl. Gleichung (II-21)). Versuche, ein Dimer über die Addition von einem zweizähligen Liganden wie DME oder TMEDA zu isolieren, schlugen fehl.

Wie von *Westerhausen* und Mitarbeitern kürzlich berichtet, führte die Magnesiumierung von sterisch weniger anspruchsvollem Triisopropylsilylphosphan und -arsan in Tetrahydrofuran ebenfalls zu tetramerem $[(\text{THF})\text{MgESi}^i\text{Pr}_3]_4$ (mit E = P^[137], As^[134]) und zu hexamerem $(\text{THF})_4[\text{MgPSi}^i\text{Pr}_3]_6$.^[137] Bei der Wahl von Toluol als Lösemittel bildete sich bei der Metallierung des Phosphans kein homoleptisches Phosphandiid, sondern ein hexagonales Mg_6P_6 -Prisma, bei dem zwei gegenüberliegende Flächen von einem $\text{Mg}[\text{P}(\text{H})\text{Si}^i\text{Pr}_3]_2$ -Molekül überkappt sind (vgl. Kapitel 3.1).^[137] Eine entsprechende Magnesium-Arsen-Verbindung ist bis heute noch unbekannt. Unsere Versuche, homoleptische donorhaltige und donorfreie Erdalkalimetall-penteldiide von Calcium, Strontium und Barium zu synthetisieren, führten trotz erheblicher Bemühungen zu keinem Erfolg. Aus diesem Grund richtete sich unser Interesse auf Metallierungsreagenzien mit weniger elektropositiven Metallen wie Zinn(II).

So führt die Umsetzung von Tri(*tert*-butyl)silylphosphan^[50] mit Bis[bis(trimethylsilyl)-amino]stannyl^[149] in Toluol entsprechend Gleichung (II-22) quantitativ zu solvensfreiem, tetrameren Tetrakis[zinn(II)- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **30**.^[24] Bei der entsprechenden Reaktion mit Tri(*tert*-butyl)silylarsan bildet sich ein äußerst schwerlösliches und von uns bisher nicht charakterisierbares Derivat unbekannter Zusammensetzung.



Mit **30** gelang es uns erstmals, eine Verbindung mit einem zentralen Sn_4P_4 -Heterocubangerüst zu isolieren, dessen Konstitution von einer Kristallstrukturanalyse bestätigt wurde (vgl. Kapitel 4.7). Damit stellt **30** in der Gruppe der $\text{M}_{2n}\text{E}_{2n}$ -Käfige mit $n = 2$ einen weiteren Vertreter des Strukturtyps M_4E_4 dar. Das in Gleichung (II-22) in Klammern dargestellte dimere Sn_2P_2 -Derivat konnte von uns nicht isoliert werden. Bei den homometallischen Zinn(II)-phosphandiiden hängt der Oligomerisierungsgrad vom Rest R ab. Während die anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen in unserem Fall die Bildung eines tetrameren Moleküls begünstigen, beobachtet man mit den kleineren Isopropylgruppen hexamere Moleküle $[\text{SnPSi}^i\text{Pr}_3]_6$ mit einem zentralen hexagonalen Sn_6P_6 -Prisma.^[133] Die entsprechende Reaktion mit Triisopropylsilylarsan führte kürzlich ebenfalls zu einer hexameren Sn_6As_6 -Käfigverbindung.^[134]

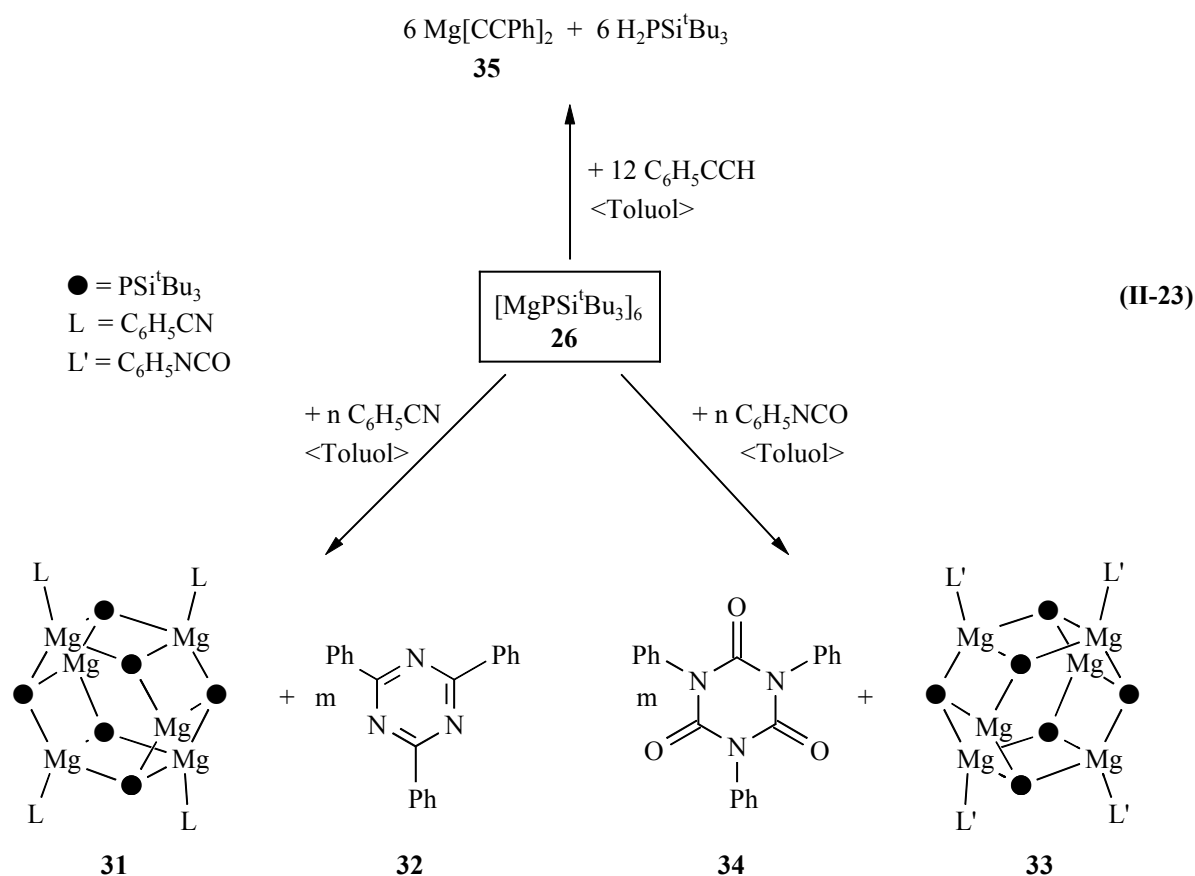


Schema II-9: Schematische Darstellung der bis heute isolierten homometallischen Erdalkalimetall- und Zinn(II)-Pentel-Polyeder vom Strukturtyp $\text{M}_{2n}\text{E}_{2n}$ mit $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ und $n = 1-3$, wobei auf die Nennung neutraler Coliganden verzichtet wird.

Die neuen $M_{2n}E_{2n}$ -Polyeder stellen eine Serie von Phosphandiiden und Arsandiiden der divalenten Metalle wie Erdalkalimetall und Zinn(II) dar. Einen Überblick über die bis heute isolierten homometallischen Käfige vom Strukturtyp $M_{2n}E_{2n}$ (mit $E = P, As$; $n = 1-3$) ermöglicht Schema II-9. In dieser Gruppe von Polyedern enthalten die Moleküle die gleiche Anzahl von Pentelatomen wie von Metallatomen. Die $M_{2n}E_{2n}$ -Polyeder bestehen aus oligomeren Erdalkalimetall- und Zinn(II)-penteldiiden, bei denen das dimere $[MESiR_3]_2$ mit $n = 1$ – welches die kleinste Einheit darstellen würde – immer noch unbekannt ist. Die Dimerisierung führt zur Bildung eines Würfels ($n = 2$) und die Trimerisierung zu einem hexagonalen Prisma ($n = 3$).

4.3. Reaktivität von Hexakis[magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **26**

Untersuchungen zur Reaktivität der recht jungen Verbindungsklasse der Erdalkalimetallphosphandiide und –arsandiide sind bisher vollkommen unbekannt. Als Gründe hierfür sind die oft beobachtete Schwerlöslichkeit der Derivate in gewöhnlichen organischen Lösemitteln, die geringen Ausbeuten bei der Synthese sowie die Reaktionsträgheit der donorhaltigen Verbindungen verantwortlich. Das neue homoleptische, solvensfreie $[MgPSi^tBu_3]_6$ **26** hingegen bietet eine gut charakterisierte Quelle für das $^tBu_3SiP^{2-}$ -Dianion in einem aromatischen Kohlenwasserstoff, vor allem in der Abwesenheit von Lewis-basischen Lösemitteln wie Ethern. Aus diesem Grund bestehen kaum Schwierigkeiten im Umgang mit dieser Verbindung, die in verhältnismäßig guten Ausbeuten zugänglich ist. Es ist nicht nötig, bei sehr niedrigen Temperaturen zu arbeiten, um Reaktionen wie Etherspaltungen zu vermeiden. Eine Reaktionsführung bei erhöhten Temperaturen ist sogar Voraussetzung, um eine ausreichende Löslichkeit von **26** in organischen Lösemitteln wie Toluol zu gewährleisten. Wir können in diesem Kapitel von Reaktivitätsbeispielen eines bis heute völlig unbekannten Vertreters für solvensfreie homoleptische Erdalkalimetall-phosphandiide berichten, die von denen der Erdalkalimetall-bis[bis(trialkylsilyl)phosphanide] deutlich abweichen. Im Gegensatz zu der Reaktion von $M[P(SiMe_3)_2]_2$ mit Benzonitril, welche zu dem korrespondierenden 1,3-Bis(trimethylsilyl)-2-phenyl-1,3-azaphosphapropenid führt,^[33b] trimerisiert Verbindung **26** gemäß Gleichung (II-23) Benzonitril. Es konnte sowohl $[(Ph-CN)Mg]_4Mg_2[\mu_3-PSi^tBu_3]_6$ **31**^[30] als auch 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazin **32** isoliert werden.



In einer analogen Umsetzung von **26** mit Phenylisocyanat läßt sich die Bildung von $[(\text{Ph-NCO})\text{Mg}]_4\text{Mg}_2[\mu_3\text{-PSi}^t\text{Bu}_3]_6$ **33** und 1,3,5-Triphenyl-1,3,5-triazin-2,4,6-trion **34** beobachten (Gleichung (II-23)). Die Konstitutionen von **31**, **32** und **34** konnten durch Kristallstrukturanalysen bestätigt werden (vgl. Kapitel 4.5 bzw. 4.8). Verbindung **33** ist NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisierbar (vgl. Kapitel 4.4). Auffällig ist, daß sowohl bei **31** als auch bei **33** die Benzonitril- bzw. Phenylisocyanat-Moleküle als Coliganden nur an vier der sechs Magnesiumatome koordiniert sind. Hierfür sind sterische Gründe verantwortlich, die wir in Kapitel 4.5 näher erläutern werden. Trimerisierungen von Benzonitril und Phenylisocyanat sind in den vergangenen Jahren bereits häufig beobachtet worden.^[150,151] Erstaunlich ist aber, daß selbst bei erhöhten Temperaturen wie in siedendem Toluol das hexagonale Mg_6P_6 -Prisma als Grundgerüst erhalten bleibt. Die abschirmenden, äußerst sperrigen Tri(*tert*-butyl)silyl-Gruppen verhindern jegliche von einer Koordination abweichende Folgereaktion. Weitere Umsetzungen von **26** mit Derivaten wie Kohlenmonoxid, Trimethylsilylcyanid, Trimethylsilylazid, 2,6-Dimethylphenylisocyanid etc., die verglichen mit Benzonitril bzw. Phenylisocyanat ebenfalls stabförmige reaktive Gruppen ähnlichen Raumanspruchs enthalten, führten zu keinen eindeutigen Ergebnissen.

Auch Verbindungen mit anderen reaktiven Gruppen wie beispielsweise Diphenylacetylen oder weißem Phosphor zeigten keine Reaktion. Erst durch den Einsatz von Phenylacetylen gelingt uns gemäß Gleichung (II-23) die Spaltung des Polyedergerüsts zum literaturbekannten Bis(phenylethynyl)magnesium **35** und Tri(*tert*-butyl)silylphosphan.

4.4. Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopischen Daten der homometallischen Erdalkalimetall- bzw. Zinn(II)-penteldiide **26**, **27**, **28**, **29**, **30**, **31** und **33** sind in Tabelle II-21 zusammengestellt.

Tabelle II-21: NMR-Parameter der homometallischen Erdalkalimetall- bzw. Zinn(II)-penteldiide [MgPSi^tBu₃]₆ **26**, [MgAsSi^tBu₃]₆ **27**, [(THF)MgPSi^tBu₃]₄ **28**, [(THF)MgAsSi^tBu₃]₄ **29**, [SnPSi^tBu₃]₄ **30**, [(Ph-CN)Mg]₄Mg₂[μ₃-PSi^tBu₃]₆ **31** und [(Ph-NCO)Mg]₄Mg₂[μ₃-PSi^tBu₃]₆ **33**, (chemische Verschiebungen δ, 30°C)

	26 ^a	27	28	29 ^a	30	31 ^a	33 ^a
¹H-NMR ^b							
δ (Si ^t Bu ₃)	1.36	1.41	1.45	1.44	1.37	1.63	1.48
δ (THF)	–	–	1.43	1.43	–	–	–
δ (THF)	–	–	4.13	3.80	–	–	–
δ (m-Ph)	–	–	–	–	–	6.45	6.59
δ (p-Ph)	–	–	–	–	–	6.60	6.83
δ (o-Ph)	–	–	–	–	–	6.75	7.10
¹³C{¹H}-NMR ^b							
δ (SiC)	24.06	24.30	24.67	24.65	24.31	24.77	24.07
δ (SiCMe ₃)	32.34	32.44	32.55	32.50	30.44	31.14	31.70
δ (THF)	–	–	24.41	25.16	–	–	–
δ (THF)	–	–	70.53	68.84	–	–	–
δ (CN)	–	–	–	–	–	118.48	–
δ (NCO)	–	–	–	–	–	–	116.16
δ (i-Ph)	–	–	–	–	–	112.48	133.46
δ (m-Ph)	–	–	–	–	–	129.02	129.20
δ (o-Ph)	–	–	–	–	–	131.74	124.48
δ (p-Ph)	–	–	–	–	–	132.18	125.32
³¹P{¹H}-NMR ^c							
δ (Si ^t Bu ₃)	-293.8	–	-305.9	–	-452.1	-319.2	-360.6

^a Die Auswertung des ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrums ist wegen Schwerlöslichkeit und des Auftretens von Spektren höherer Ordnung nicht möglich.

^b Messung wurde in [D₆]Benzol durchgeführt.

^c Messung wurde in undeutertem Toluol durchgeführt.

Die hohe Symmetrie dieser oligomeren Verbindungen lässt sich NMR-spektroskopisch anhand der chemisch und magnetisch äquivalenten Si^tBu_3 -Gruppen nachweisen. Die Abwesenheit einer E-H-Streckschwingung ($E = \text{P}, \text{As}$) im IR-Spektrum spricht für die Synthese von dimetallierten Pentelanen. Im Falle der Phosphor-Derivate wird dies im ^{31}P -NMR-Spektrum durch das Auftreten von Singulett für die PSi^tBu_3 -Gruppen bestätigt. Die chemischen ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen für die Penteldiid-Gruppen dieser Käfigverbindungen liegen im erwarteten Bereich für Tri(*tert*-butyl)silyl-Substituenten. Die $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte der Phosphandiid-Substituenten des hexameren **26** und des tetrameren **29** liegen mit -293.8 und -305.9 in einem sehr ähnlichen Bereich, während die $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte der mit Benzonitril- und Phenylisocyanat-substituierten hexagonalen Prismen im Vergleich zu **26** um 23.4 ppm (**31**) bzw. um sogar 66.8 ppm (**33**) zu hohem Feld verschoben sind. Im ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **31** und **33** ist aufgrund des schnellen Austausches der koordinierenden Coliganden in Lösung jeweils nur ein Singulett-Signal für die PSi^tBu_3 -Gruppen erkennbar. Die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen von **27** und **29** liegen mit $\delta = 44.98$ bzw. $\delta = 40.52$ im erwarteten Bereich.

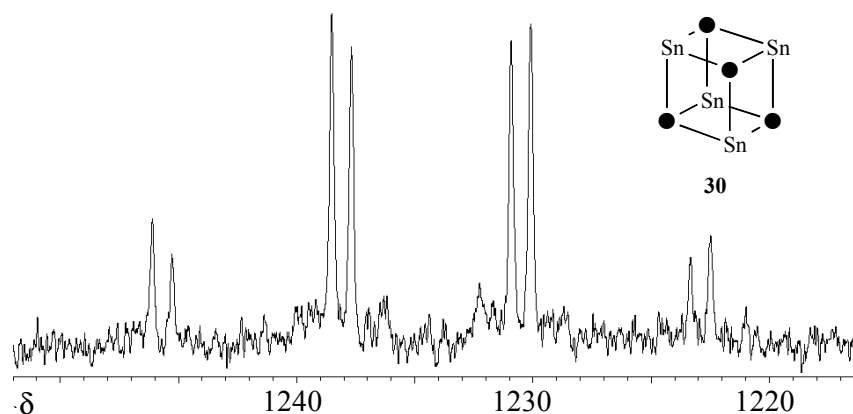


Abbildung II-20: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **30** (Lösungsmittel: Toluol, 30°C, 100.79 MHz). X-Teil eines AM_3X -Spektrums.

Im Falle des Zinn(II)-Derivates lässt sich die Bildung von 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan im ^1H -NMR-Spektrum beobachten und bestätigt damit den in Gleichung (II-22) dargestellten Reaktionsverlauf. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz des Heterocubans **30** liegt mit $\delta = -452.1$ in einer ungewöhnlichen Hochfeldlage. *Driess* und Mitarbeiter berichteten für das beschriebene Hexazinn(II)-hexakis[μ_3 -triisopropylsilylphosphandiid] von einer ähnlichen chemischen Verschiebung. ^[133]

Im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **30** ist der X-Teil eines AM_3X -Spinsystems bei $\delta = 1234.3$ erkennbar (vgl. Abbildung II-20). Die $^1J(\text{P},\text{Sn})$ -Kopplungskonstante beträgt 766 Hz. Bemerkenswert ist die sehr große $^3J(\text{P},\text{Sn})$ -Kopplung mit einem Wert von 84 Hz.

4.5. Molekülstrukturen der Magnesium-Phosphandiid und –Arsandiid-Polyeder vom Typ Mg_6E_6 (**26**, **27** und **31**)

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von Hexakis[magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **26** erhielten wir durch Lagerung der Reaktionslösung für mehrere Tage bei Zimmertemperatur. Einkristallines Hexakis[magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **27** ließ sich durch Aufbewahren der eingeeengten Reaktionslösung für mehrere Tage bei 0°C isolieren. Bei Tetrakis(benzonitril-*N*)hexakis[magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **31** konnten wir meßbare Kristalle bereits nach dem Abkühlen der Reaktionslösung auf 20°C erhalten. Die Molekülstrukturen und die Numerierungsschemata von **26**, **27** und **31** sind in Abbildung II-21, Abbildung II-23 bzw. Abbildung II-24 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **26** und **31** sind in Tabelle II-22 und Tabelle II-23 zu finden.

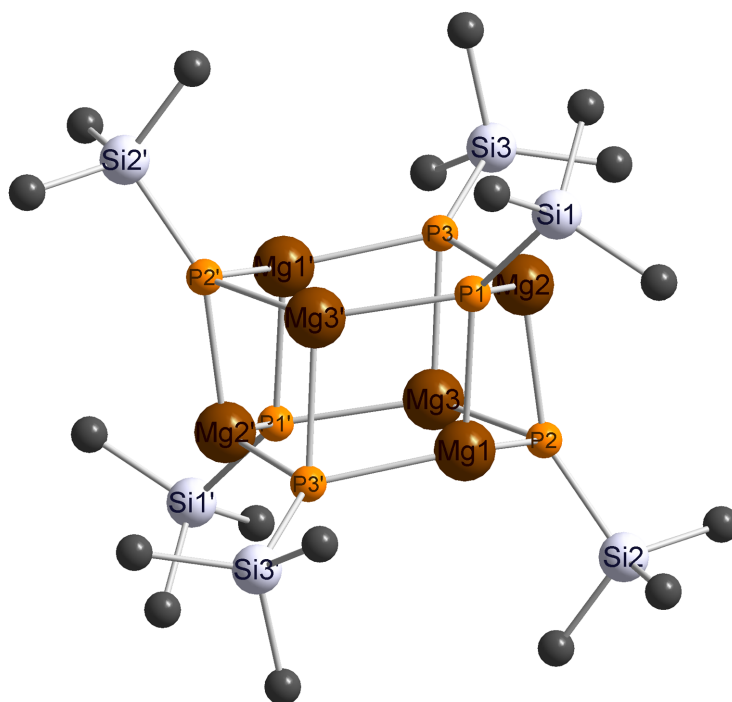


Abbildung II-21: Molekülstruktur und Numerierungsschema von Hexakis[magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **26**. Der besseren Übersicht wegen wurde auf die Wiedergabe der Methylgruppen der *tert*-Butylreste verzichtet. Die durch ein Inversionszentrum ($-x+1, -y, -z+1$) erzeugten Atome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet.

Verbindung **26** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, **31** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung sind in den Kapiteln III.3.5 (**26**) und III.3.6 (**31**) zusammengestellt. Die Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter von **31** sind der Tabelle III-3 zu entnehmen. Alle Wasserstoffatome wurden unter Vorgabe idealer Geometrie am jeweiligen Kohlenstoffatom mitgeführt. Eine asymmetrische Einheit von **26** enthält zusätzlich ein halbes Benzolmolekül.

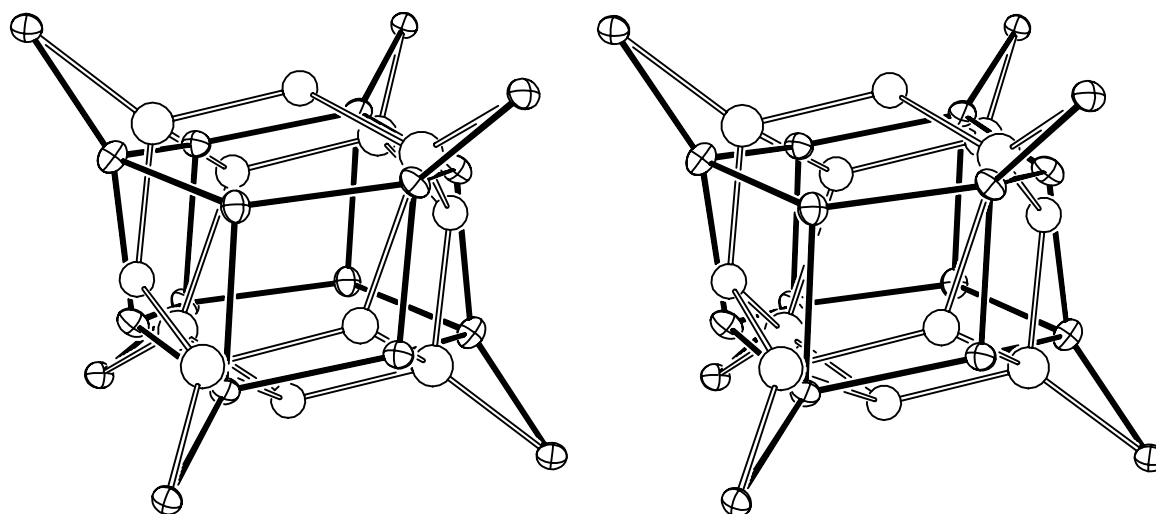


Abbildung II-22: Stereoskopische Darstellung des Fehlordnungsmodells von **26**. Die Hauptkomponente (Ellipsoide) ist zusammen mit der Nebenkompente (leere Kugeln) in der selben Orientierung abgebildet wie in Abbildung II-21. Das Besetzungsverhältnis dieser Moleküle beträgt 0.824(3)/0.176(3).

Das zentrale Gerüst von **26** ist ein leicht verzerrtes hexagonales Mg_6P_6 -Prisma, geschützt von sterisch anspruchsvollen Tri(*tert*-butyl)silyl-Substituenten, und läßt sich beschreiben als eine geschlossene, cyclische Leiterstruktur. Die trigonal pyramidale Koordinationssphäre der Magnesiumatome ist verantwortlich für die hohe Reaktivität dieser Verbindung wie beispielsweise die extreme Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und Luft. Die Phosphoratome zeigen eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre. Ähnliche Sn_6E_6 -Prismen wurden kürzlich für hexameres Zinn(II)-triisopropylsilylphosphandiid^[133] und -arsandiid^[134] veröffentlicht. Das hexagonale Mg_6P_6 -Prisma von **26** ist in einem Verhältnis von 0.824(3)/0.176(3) fehlgeordnet, wie stereoskopisch in Abbildung II-22 dargestellt. Das Hauptprodukt hat dieselbe Orientierung wie in Abbildung II-21. Diese statische Fehlordnung des Mg_6P_6 -Fragments tritt ohne größeren Einfluß auf die aliphatische Peripherie auf.

Es konnten alle Schweratome mit Ausnahme der Mg_3P_3 -Einheit der Nebenkomponte anisotrop verfeinert werden. Die Fehlordnung kann beschrieben werden als eine oktaedrische Anordnung von sperrigen, an Phosphoratome gebundenen Tri(*tert*-butyl)silyl-Substituenten. Über sechs dieser Oktaederflächen sitzen Magnesiumatome. Zwei gegenüberliegende Flächen sind nicht von Metallatomen überkappt. Das Phosphor-Oktaeder der Hauptkomponente, abgebildet in Abbildung II-22 mit Ellipsoiden, ist auf einer der nicht überkappten Flächen liegend dargestellt. Bei der Nebenkomponte befinden sich die nicht überkappten Flächen des P_6 -Oktaeders vorne und auf der Rückseite. Wenn nur die Mg-P-Bindungen berücksichtigt werden, führt dies zu zwei hexagonalen Prismen mit der Öffnung oben und für die Nebenkomponte mit der Öffnung vorne.

Tabelle II-22: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Hexakis[magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **26**. Die durch ein Inversionszentrum ($-x+1, -y, -z+1$) generierten Atome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet.

	n = 1	n = 2	n = 3
Mg(n)-P1	255.5(2)	248.6(2)	
Mg(n)-P2	250.9(2)	250.3(2)	247.3(2)
Mg(n)-P3		247.4(2)	259.6(2)
Mg(n)-P1'			247.5(2)
Mg(n)-P3'	248.7(2)		
P(n)-Si(n)	223.7(1)	220.1(2)	223.5(1)
P(n)-Mg1-P2	100.58(7)		
P(n)-Mg1-P3'	102.14(8)	125.70(7)	
P(n)-Mg2-P2	102.70(7)		
P(n)-Mg2-P3	127.20(8)	100.49(7)	
P(n)-Mg3-P1'		133.93(8)	101.31(7)

Für die folgende Diskussion werden nur die Strukturparameter der Hauptkomponente in Betracht gezogen. Die Mg-P-Abstände im sechsgliedrigen Mg_3P_3 -Cyclus variieren in einem engen Bereich zwischen 247.3(2) und 250.9(2) pm; die Bindungslängen zwischen den beiden Mg_3P_3 -Cyclen liegen zwischen 250.3(2) und 259.6(2) pm. Für Magnesium-bis(phosphanide) mit einem vierfach koordinierten Metallzentrum findet man ähnliche Werte. Die P-Si-Bindungslängen liegen mit einem durchschnittlichen Wert von 222.4 pm im erwarteten Bereich.

Bei Verbindung **27** wurde ein Kristall geringer Qualität vermessen, so daß der Datensatz nur von sehr geringer Intensität war. Aufgrund von hohen Temperaturfaktoren am Arsenatom, Fehlordnungen und einer hohen Restelektronendichte reichte das Ergebnis der Messung nur für eine Bestätigung des Mg_6As_6 -Grundgerüsts* in Form eines verzerrten hexagonalen Prismas aus. Daher verzichten wir an dieser Stelle auf eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel.

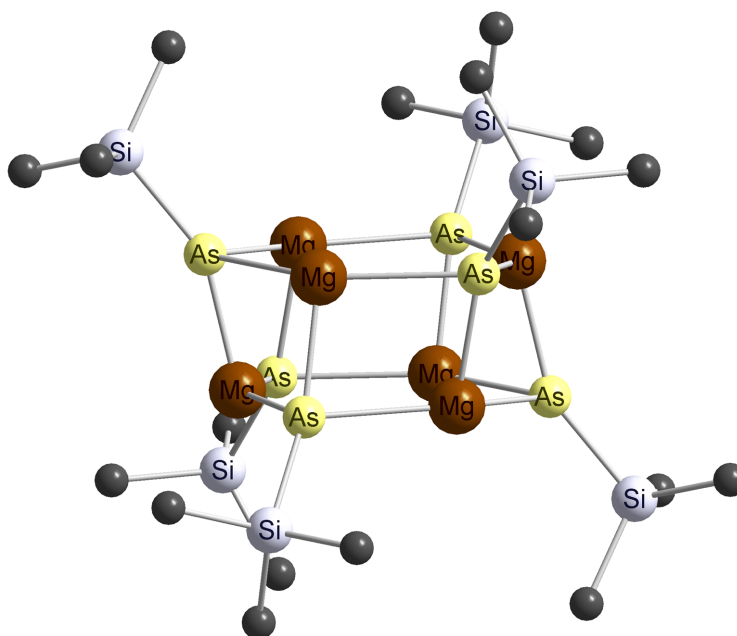


Abbildung II-23: Grundgerüst* von Hexakis[magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **27**. Der besseren Übersicht wegen wurde auf die Wiedergabe der Methylgruppen der *tert*-Butylreste verzichtet.

Bei Verbindung **31** konnten alle Schweratome anisotrop verfeinert werden. In den von den Käfigmolekülen ausgebildeten Hohlräumen von **31** befinden sich pro asymmetrischer Formeleinheit drei Toluolmoleküle. Das zentrale Gerüst von **31** ist analog zu **26** ein leicht verzerrtes hexagonales Mg_6P_6 -Prisma, geschützt von sterisch anspruchsvollen Tri(*tert*-butyl)silyl-Substituenten. Jedoch sind an vier der sechs Magnesiumatome Benzonitril-Moleküle als Coliganden koordiniert. Trotzdem zeigen die Bindungslängen und -winkel des hexagonalen Prismas von **31** kaum Unterschiede zu dem von **26**.

[*] Vorläufige Messdaten für **27**: trigonale Raumgruppe $R\bar{3}$, $a = b = 1472.97(2)$, $c = 3825.60(2)$ pm, $V = 7.18816(14)$ nm³, $Z = 3$.

Tabelle II-23: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Tetrakis(benzonitril-*N*)hexakis[magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **31**. Die durch ein Inversionszentrum ($x+2, -y+1, -z+1$) generierten Atome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet.

	n = 1	n = 2	n = 3
Mg(n)-P1	248.6(7)	258.4(8)	254.6(9)
Mg(n)-P2	256.0(7)	256.2(8)	
Mg(n)-P3		252.1(8)	258.4(8)
Mg(n)-P2'			257.2(7)
Mg(n)-P3'	248.6(7)		
Mg(n)-N(n)		214.4(3)	216.3(3)
N(n)-C(n)		113.7(5)	113.6(5)
P(n)-Si(n)	221.8(4)	223.6(6)	222.2(6)
P(n)-Mg1-P2	102.36(5)		
P(n)-Mg1-P3'	131.14(5)	103.93(5)	
P(n)-Mg2-P2	99.63(5)		120.22(5)
P(n)-Mg2-P3	97.86(5)		
P(n)-Mg3-P2'	119.15(5)		100.85(5)
P(n)-Mg3-P3	97.20(5)		
Mg(n)-N(n)-C(n)		176.8(3)	170.0(3)

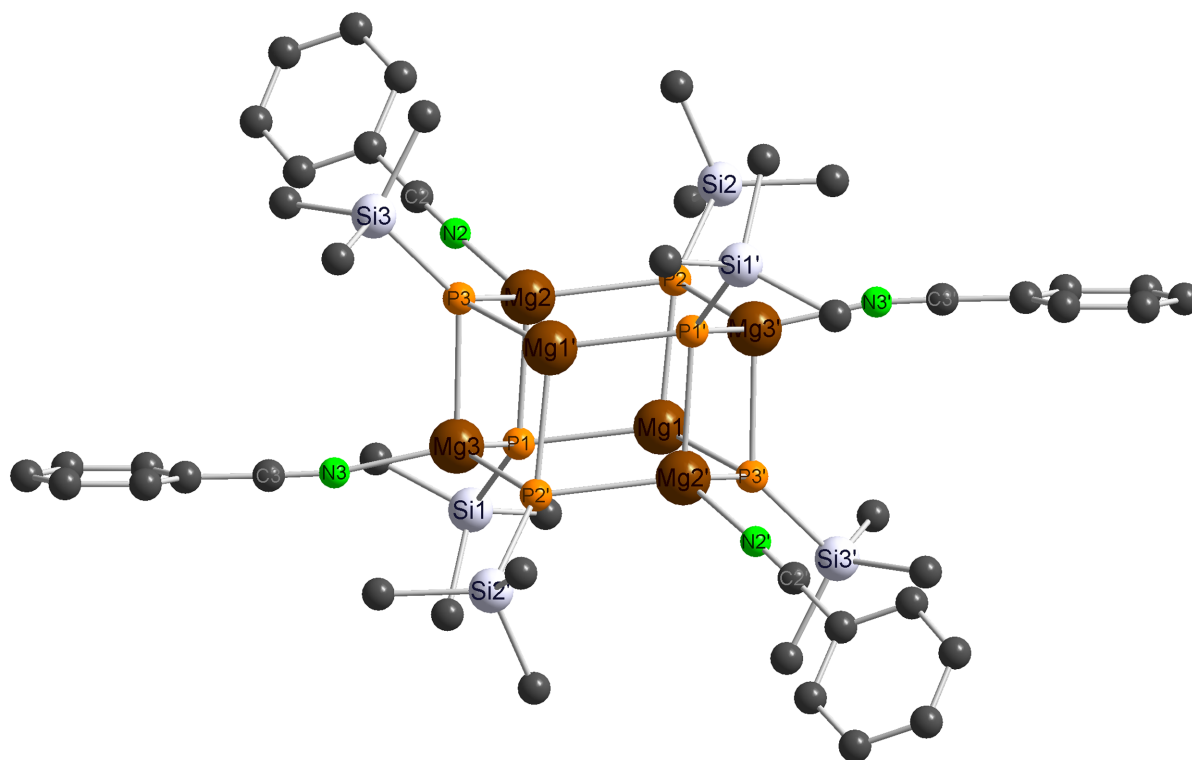


Abbildung II-24: Molekülstruktur und Numerierungsschema von Tetrakis(benzonitril-*N*)hexakis[magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **31**. Der besseren Übersicht wegen wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome und der Methylgruppen der *tert*-Butylreste verzichtet. Die durch ein Inversionszentrum ($x+2, -y+1, -z+1$) erzeugten Atome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet.

Die Mg-P-Bindungslängen im sechsgliedrigen Mg_3P_3 -Cyclus von **31** variieren in einem Bereich zwischen 248.6 und 257.2 pm und sind verglichen mit **26** etwas aufgeweitet, während die Abstände der beiden Mg_3P_3 -Cyclen mit Werten zwischen 256.0 und 258.4 pm kaum Unterschiede aufweisen. Die P-Si-Bindungslängen liegen mit einem durchschnittlichen Wert von 222.5 pm im erwarteten Bereich. Die an die Magnesiumatome koordinierten Benzonitril-Moleküle sind mit Mg-N-C-Winkel von $170.0(3)^\circ$ und $176.8(3)^\circ$ leicht abgewinkelt und liegen mit einem durchschnittlichen Mg-N-Abstand von 215.4 pm in einem Bereich, wie er auch für andere Magnesium-Benzonitril-Addukte beobachtet wurde.^[33b,113b] Die C-N-Abstände der Coliganden sind mit durchschnittlich 113.6 pm sehr kurz. Durch Elektronenbeugung wurde der Abstand in der Nitrilfunktion für gasförmiges Benzonitril zu 116.8 pm bestimmt.^[152]

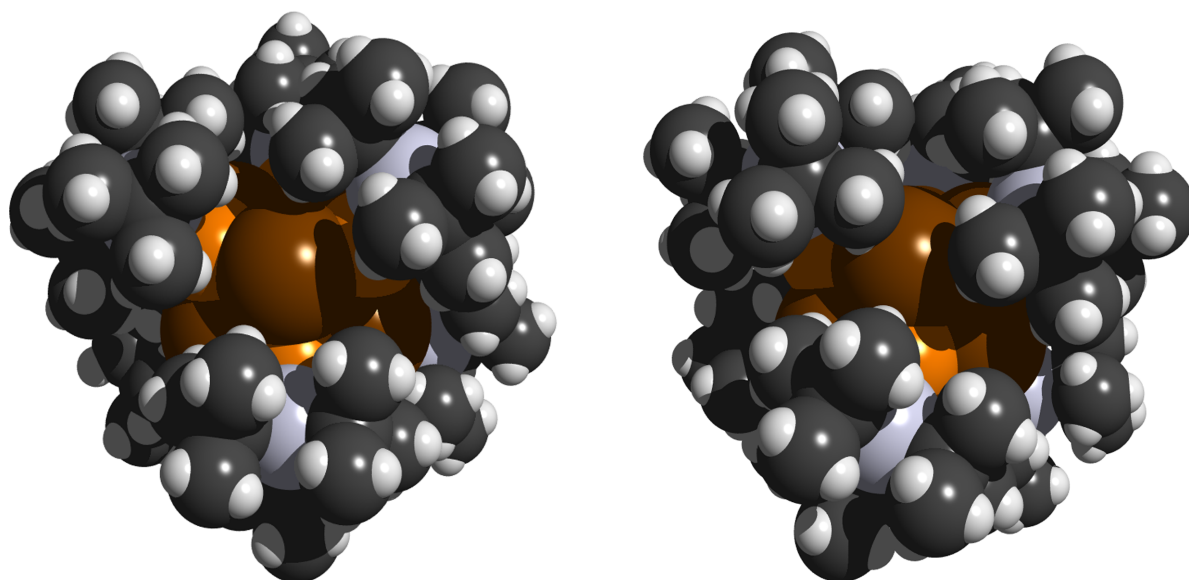


Abbildung II-25: Raumerfüllungsmodelle von Hexakis[magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **26**. Vier der sechs Magnesiumatome von **26** (links) sind durch die Tri(*tert*-butyl)silyl-Gruppen sterisch weniger abgeschirmt, als die zwei restlichen (rechts).

In Abbildung II-25 ist das Raumerfüllungsmodell von **26** in zwei unterschiedlichen Ansichten abgebildet. Das linke Bild zeigt die Aufsicht auf eines der vier Magnesiumatome von **26**, die durch die Tri(*tert*-butyl)silyl-Gruppen sterisch weniger abgeschirmt sind als die zwei restlichen (rechtes Bild). Aufgrund dieses Unterschiedes läßt sich leicht erklären, warum bei **31** nur vier der sechs Magnesiumatome mit Benzonitril-Molekülen koordiniert sein können.

Darüber hinaus bestätigen diese Abbildungen unsere in Kapitel 4.3 beschriebenen Beobachtungen bezüglich der Reaktivität von **26** mit Benzonitril und Phenylisocyanat. Die abschirmenden, äußerst sperrigen Tri(*tert*-butyl)silyl-Gruppen schränken die Reaktivität der Phosphoratome der Phosphandiid-Einheiten so sehr ein, daß selbst bei erhöhten Temperaturen wie in siedendem Toluol das hexagonale Mg_6P_6 -Prisma als Grundgerüst erhalten bleibt.

4.6. Molekülstrukturen der Magnesium-Phosphandiid und –Arsandiid-Polyeder vom Typ Mg_4E_4 (**28** und **29**)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von Tetrakis[(tetrahydrofuran-*O*)-magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **28** schieden sich beim Abkühlen der Reaktionslösung auf Zimmertemperatur nach mehreren Tagen ab. Einkristallines Tetrakis[(tetrahydrofuran-*O*)magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **29** isolierten wir aus der eingeeengten Reaktionslösung nach mehreren Tagen durch Lagern bei 0°C. In Abbildung II-26 bzw. Abbildung II-27 sind die Molekülstrukturen und die Numerierungsschemata von **28** und **29** dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel dieser Polyeder sind in Tabelle II-24 (**28**) und Tabelle II-25 (**29**) aufgeführt.

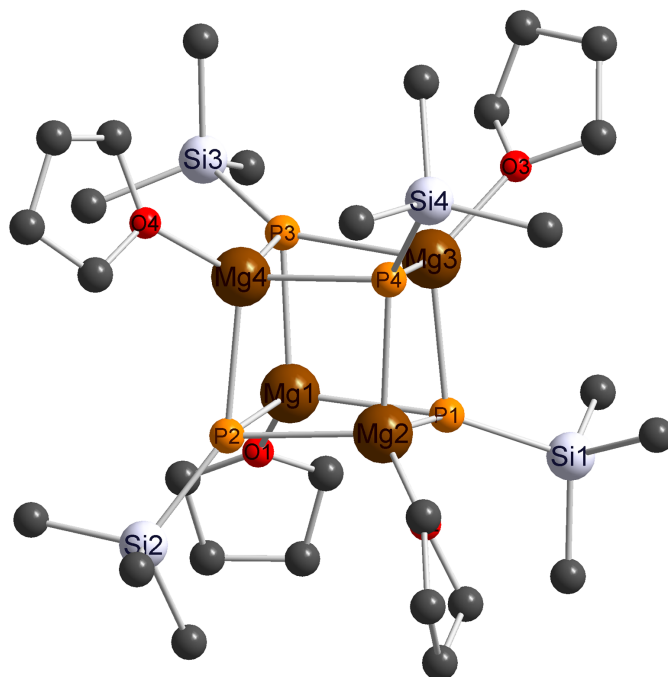
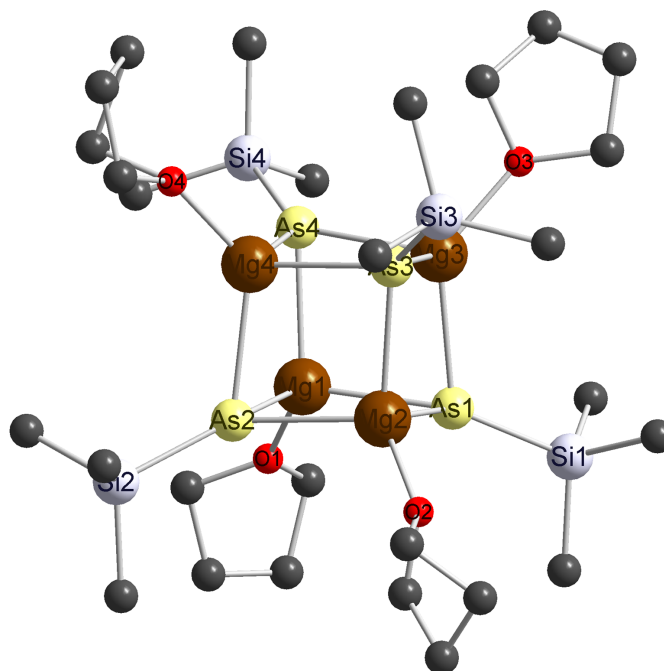


Abbildung II-26: Molekülstruktur und Numerierungsschema von Tetrakis[(tetrahydrofuran-*O*)magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **28**. Der besseren Übersicht wegen wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome und der Methylgruppen der *tert*-Butylreste verzichtet.

Tabelle II-24: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Tetrakis[(tetrahydrofuran-*O*)-magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **28**.

	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4
Mg(n)-P1	259.1(1)	257.0(2)	258.6(2)	
Mg(n)-P2	255.2(2)	257.8(2)		258.2(2)
Mg(n)-P3	258.3(2)		258.3(2)	255.9(2)
Mg(n)-P4		256.4(2)	255.0(2)	256.2(2)
P(n)-Si(n)	222.3(1)	222.1(1)	221.5(1)	221.1(1)
Mg(n)-O(n)	209.5(3)	207.8(3)	208.8(3)	207.5(3)
Mg(n)-P1-Si1	144.48(6)	129.75(5)	117.28(5)	
Mg(n)-P2-Si2	125.26(6)	123.30(6)		142.96(6)
Mg(n)-P3-Si3	118.41(5)		146.87(6)	125.38(6)
Mg(n)-P4-Si4		141.02(6)	125.81(6)	123.91(6)
P(n)-Mg1-O1	111.93(9)	123.12(9)	122.10(9)	
P(n)-Mg2-O2	122.1(1)	118.2(1)		118.23(9)
P(n)-Mg3-O3	123.17(9)		111.92(9)	122.65(9)
P(n)-Mg4-O4		115.6(1)	124.9(1)	118.4(1)

**Abbildung II-27:** Molekülstruktur und Numerierungsschema von Tetrakis[(tetrahydrofuran-*O*)magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **29**. Der besseren Übersicht wegen wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome und der Methylgruppen der *tert*-Butylreste verzichtet.

Verbindung **45** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, Verbindung **29** in der ebenfalls monoklinen Raumgruppe Pn . Kristallographische Daten sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung sind in den Kapiteln III.3.4 (**28**) und III.3.8 (**29**) zu finden.

Die Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter des Erdalkalimetall-Arsen-Käfigs von **29** sind der Tabelle III-5 zu entnehmen. Verbindung **28** kristallisiert mit einem zusätzlichen Tetrahydrofuran-Molekül zwischen den tetrameren Magnesium-tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid-Molekülen. Alle Wasserstoffatome von **28** und **29** wurden unter Vorgabe idealer Geometrie am jeweiligen Kohlenstoffatom mitgeführt. Bei Verbindung **28** konnten alle Schweratome anisotrop verfeinert werden, bei **29** nur die Magnesium-, Arsen- und Siliciumatome. Die zentralen Gerüste von **28** und **29** sind etwas verzerrte Mg_4E_4 -Heterokubane mit verzerrt tetraedrisch koordinierten Magnesium- und Pentelatomen. Die Mg-E-Bindungslängen variieren für **28** zwischen 255.0 und 259.1 pm (E = P) und für **29** zwischen 262.6 und 265.3 pm (E = As). Die rautenförmigen Verzerrungen der Mg_2E_2 -Ebenen der Mg_4E_4 -Heterokubanstrukturen führen bei **28** und **29** zu EMgE- und MgEMg-Bindungswinkeln von jeweils durchschnittlich 98° und 82° . Die intramolekulare Spannung zwischen den Tetrahydrofuran-Liganden und den Tri(*tert*-butyl)silyl-Substituenten erzwingt stark unterschiedliche MgESi-Winkel (vgl. Tabelle II-24 und Tabelle II-25). Die P-Si-Bindungslängen von **28** sind mit Werten um 221.8 pm etwas kleiner als bei der hexameren, donorfreen Magnesiumverbindung **26**. Auch für **29** findet man mit 230.7 pm kurze As-Si-Bindungen. Die relativ langen Mg-E-Abstände einerseits und die verkürzten E-Si-Abstände andererseits sind eine Folge der elektrostatischen Abstoßung zwischen den Dianionen und der elektrostatischen Anziehung zwischen den dianionischen Arsen- und den positiven Siliciumatomen.

Tabelle II-25: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [$^\circ$] von Tetrakis[(tetrahydrofuran-*O*)-magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **29**.

	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4
Mg(n)-As1	263.5(5)	263.6(5)	262.7(4)	
Mg(n)-As2	263.2(5)	262.7(5)		262.6(4)
Mg(n)-As3		262.9(5)	263.4(5)	263.0(5)
Mg(n)-As4	265.3(4)		264.6(5)	265.0(5)
As(n)-Si(n)	230.5(4)	230.7(4)	230.8(3)	230.7(4)
Mg(n)-O(n)	203.0(11)	203.0(12)	205.9(11)	204.2(11)
Mg(n)-As1-Si1	137.5(3)	135.0(4)	119.5(3)	
Mg(n)-As2-Si2	137.5(3)	134.8(4)		119.5(3)
Mg(n)-As3-Si3		125.4(3)	134.0(3)	133.8(3)
Mg(n)-As4-Si4	117.8(3)		137.5(3)	137.4(3)
As(n)-Mg1-O1	113.8(4)	114.2(3)		128.6(3)
As(n)-Mg2-O2	115.9(4)	116.9(4)	125.2(4)	
As(n)-Mg3-O3	129.7(4)		114.4(4)	112.4(4)
As(n)-Mg4-O4		129.8(4)	114.2(4)	112.4(3)

Die Mg-O-Abstände von **28** liegen mit 208.4 pm in dem gleichen Bereich wie für das sterisch belastete Bis(tetrahydrofuran-*O*)magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)amid].^[153] Die Mg-O-Bindungslängen von **29** sind mit einem durchschnittlichen Wert von 204.0 pm um etwa 4.4 pm kürzer als in dem entsprechenden Phosphor-Derivat. Ähnliche Werte findet man auch für andere Magnesium-Arsen-Derivate.^[134,153b,c]

4.7. Molekülstrukturen der Zinn(II)-Phosphandiid-Polyeder vom Typ Sn_4P_4 **30a** und **30b**

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von Tetrakis[zinn(II)- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **30** schieden sich beim langsamen Abkühlen der Reaktionslösung ab, wobei wir zwei Kristallfraktionen mit unterschiedlichen Lösemittelmolekülen im Kristallgitter isolieren konnten (Abbildung II-29). In Abbildung II-28 ist die Molekülstruktur und das Numerierungsschema von **30a/b** dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **30a/b** sind in Tabelle II-26 aufgeführt. Verbindung **30** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ (**30a**) und in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (**30b**). Kristallographische Daten sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung sind in den Kapiteln III.3.17 (**30a**) und III.3.18 (**30b**) zu finden. Die Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter von **30b** sind der Tabelle III-9 zu entnehmen.

Tabelle II-26: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Tetrakis[zinn(II)- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **30a** und **30b**.

	30a				30b			
	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4
Sn(n)-P1	264.7(3)	264.8(3)		265.8(2)	264.4(5)	264.7(4)	264.1(4)	
Sn(n)-P2	265.2(3)	264.9(3)	265.3(2)		263.7(5)	264.0(5)		264.3(6)
Sn(n)-P3		265.7(3)	264.8(2)	265.0(2)	264.3(5)		264.6(5)	264.4(6)
Sn(n)-P4	266.1(4)		264.6(3)	264.7(2)		264.3(4)	264.6(4)	264.4(4)
P(n)-Si(n)	227.4(2)	226.6(2)	226.4(4)	225.7(3)	225.3(6)	225.2(3)	224.9(3)	226.0(1)
Sn(n)-P1-Si1	121.0(3)	120.8(3)		119.1(2)	121.08(5)	119.53(8)	120.52(8)	
Sn(n)-P2-Si2	120.6(3)	121.4(3)	118.8(2)		120.64(9)	121.02(8)		119.34(8)
Sn(n)-P3-Si3		120.9(2)	119.7(2)	120.2(2)	121.24(9)		119.90(8)	120.42(8)
Sn(n)-P4-Si4	120.7(2)		119.9(2)	120.2(3)		120.59(9)	120.56(9)	120.46(4)

In den von den Käfigmolekülen ausgebildeten Hohlräumen von **30a** befinden sich pro Formeleinheit ein Toluol-Molekül, in den von **30b** zwei Moleküle Benzol. Bei **30a** und **30b** konnten alle Schweratome anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatome wurden unter Vorgabe idealer Geometrie am jeweiligen Kohlenstoffatom mitgeführt.

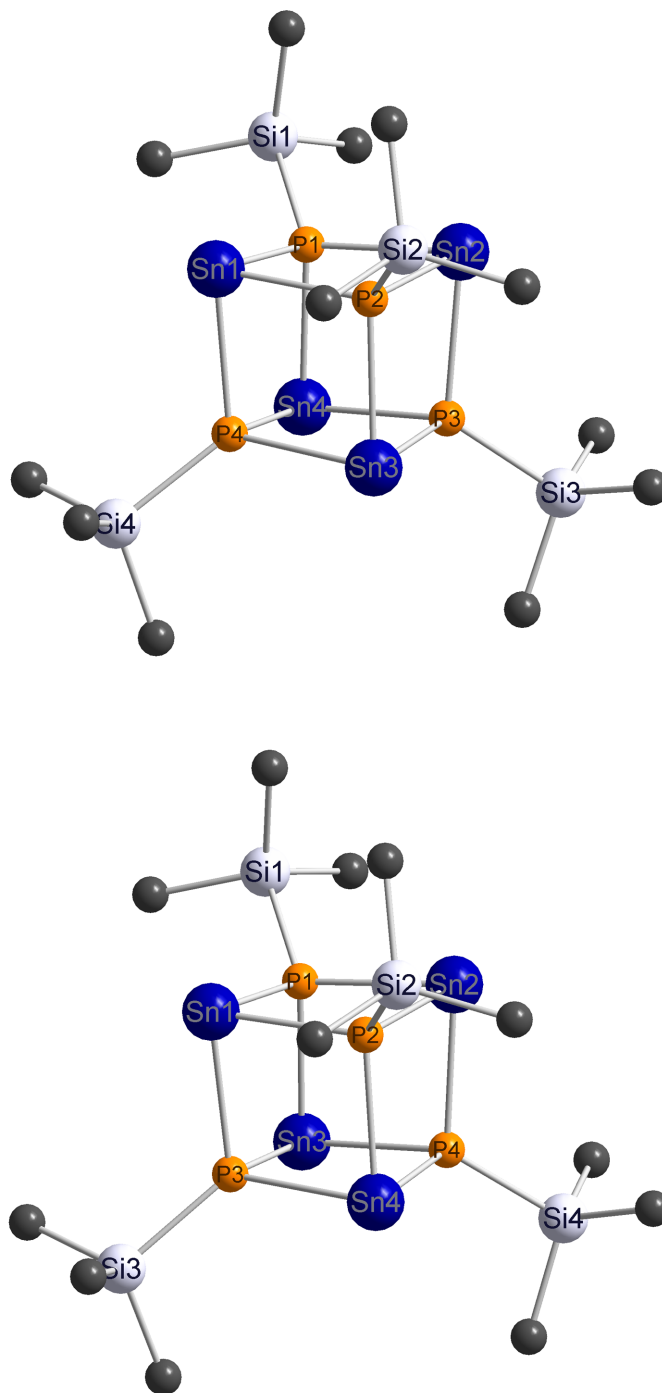


Abbildung II-28: Molekülstruktur und Numerierungsschema von Tetrakis[zinn(II)- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **30a** (oben) und **30b** (unten). Der besseren Übersicht wegen wurde auf die Wiedergabe der Methylgruppen der *tert*-Butylreste verzichtet.

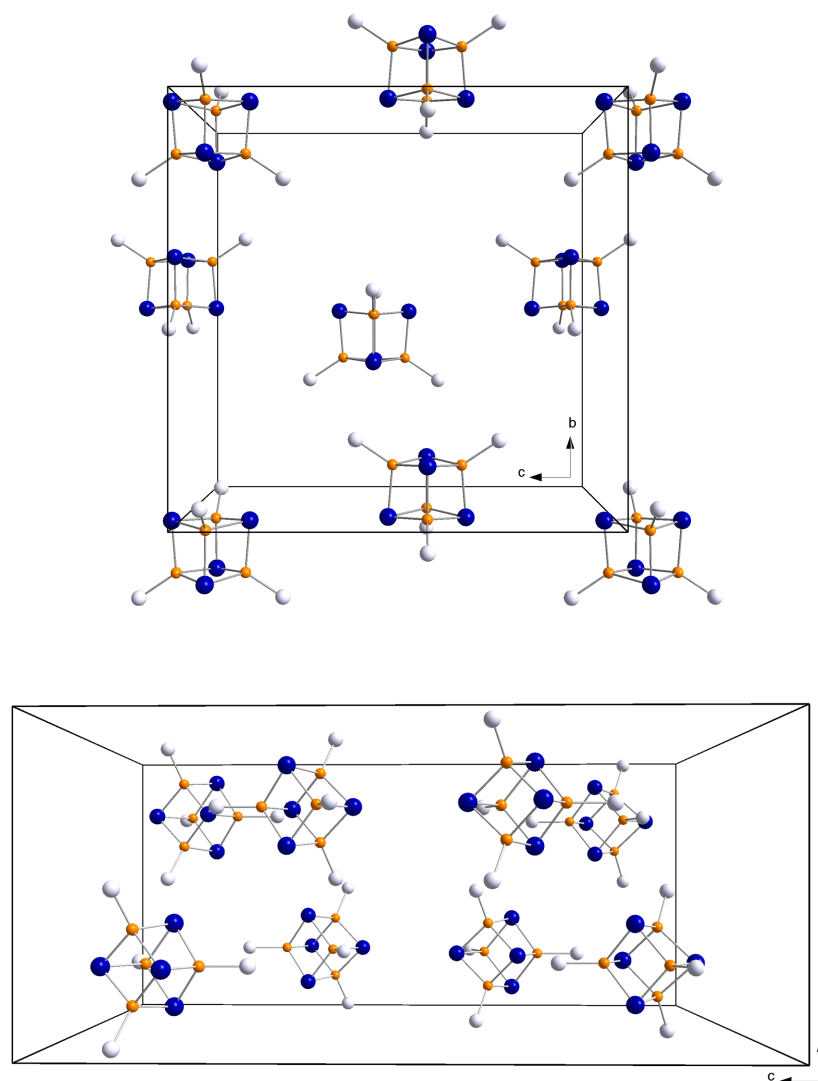


Abbildung II-29: Molekulanordnung von Tetrakis[zinn(II)- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **30a** (oben) und **30b** (unten) in der Elementarzelle mit Blickrichtung auf die bc-Ebene. Auf die Wiedergabe der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome wurde verzichtet.

Abbildung II-29 gibt die Molekulanordnung in den Elementarzellen von **30a** und **30b** mit Blickrichtung auf die bc-Ebene wieder. Während sich die Bindungslängen und -winkel erwartungsgemäß kaum unterscheiden (vgl. Tabelle II-26), weisen die beiden Kristallfraktionen in den Elementarzellen deutliche Packungsunterschiede auf. Darüber hinaus sind in der Elementarzelle von **30b** acht Sn₄P₄-Einheiten enthalten, während die Zahl der Sn₄P₄-Formeleinheiten in der Elementarzelle von **30a** nur vier beträgt. Die Sn₄P₄-Einheiten von **30a/b** zeigen eine große Ähnlichkeit zu den in Kapitel 4.6 beschriebenen tetrameren Magnesium-Penteldiiden **28** und **29**. Bei Verbindung **30** handelt es sich aber um ein solvensfreies Derivat.

Die zentralen Gerüste von **30a/b** sind zwar ebenfalls etwas verzerrte M_4E_4 -Heterokubane, jedoch sind die Metallatome trigonal pyramidal anstelle von verzerrt tetraedrisch koordiniert. Bei Verbindung **30a** beobachtet man Sn-P-Bindungslängen von durchschnittlich 265.1 pm, bei **30b** von durchschnittlich 264.3 pm. Die rautenförmigen Verzerrungen der Sn_2P_2 -Ebenen der Sn_4P_4 -Heterokubanstrukturen führt bei **30a/b** zu PSnP- und SnPSn-Bindungswinkeln von durchschnittlich 97° und 83° . Die höhere Kovalenz der Sn-P-Bindung verringert die Ladung am Phosphoratom und führt als Konsequenz zu einer geringeren elektrostatischen Anziehung zwischen den Phosphor- und Siliciumatomen. Aus diesem Grund findet man lange P-Si-Bindungen von 226.5 pm (**30a**) bzw. 225.4 pm (**30b**).

4.8. Molekülstrukturen von 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazin **32** und 1,3,5-Triphenyl-1,3,5-triazinan-2,4,6-trion **34**

Das literaturbekannte 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazin **32** kristallisierte neben bereits in Kapitel 4.5 beschriebenem Tetrakis(benzonitril-*N*)hexakis[magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **31** nach Lagern der Reaktionslösung bei Zimmertemperatur in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ aus. Die von uns durchgeführte Kristallstrukturanalyse von **32** bestätigt die von *Lindeman* und Mitarbeitern bereits für 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazin veröffentlichten kristallographischen Daten.^[150a] Aus diesem Grund beschränken wir uns in diesem Kapitel auf die Darstellung der Molekülstruktur von **32** (Abbildung II-30).

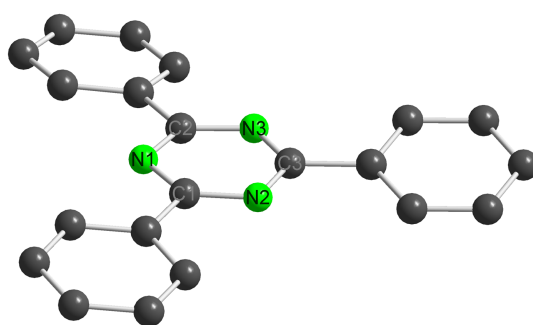


Abbildung II-30: Molekülstruktur und Numerierungsschema von 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazin **32**. Der besseren Übersicht wegen wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet.

Einkristalle des ebenfalls literaturbekannten 1,3,5-Triphenyl-1,3,5-triazinan-2,4,6-trions **34** schieden sich nach mehreren Tagen aus der bei Zimmertemperatur aufbewahrten Reaktionslösung ab.

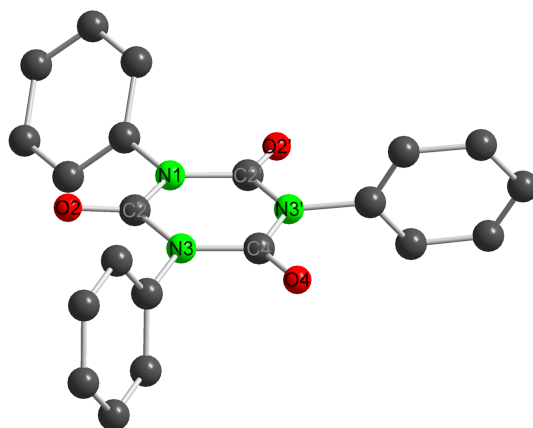


Abbildung II-31: Molekülstruktur und Numerierungsschema von 1,3,5-Triphenyl-1,3,5-triazinan-2,4,6-trion **34**. Der besseren Übersicht wegen wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet. Die durch Symmetrie erzeugten Atome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet.

Die von uns durchgeführte Kristallstrukturanalyse von **34** bestätigt die von *Usanmaz* für 1,3,5-Triphenyl-1,3,5-triazinan-2,4,6-trion veröffentlichte Molekülstruktur.^[151a] In unserem Fall kristallisierte **34** ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$, jedoch enthielt die Kristallfraktion ein Molekül Toluol in den Hohlräumen pro Formeleinheit. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung sind in Kapitel III.3.7 zu finden. Die Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter von **34** sind der Tabelle III-4 zu entnehmen. In Abbildung II-31 ist die Molekülstruktur und das Numerierungsschema dargestellt, die Apostrophe kennzeichnen die symmetrieäquivalenten Atome. In Tabelle II-27 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **34** aufgeführt. Alle Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden, die Wasserstoffatome wurden unter Vorgabe idealer Geometrie am jeweiligen Kohlenstoffatom mitgeführt.

Tabelle II-27: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 1,3,5-Triphenyl-1,3,5-triazinan-2,4,6-trion **34**. Die durch Symmetrie erzeugten Atome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet.

	n = 2	n = 4
N1-C(n)	139.8(2)	
N3-C(n)	137.9(3)	139.0(2)
C(n)-O(n)	120.6(2)	119.9(4)
N1-C(n)-N3	115.6(4)	
N3-C(n)-N3'		114.6(2)

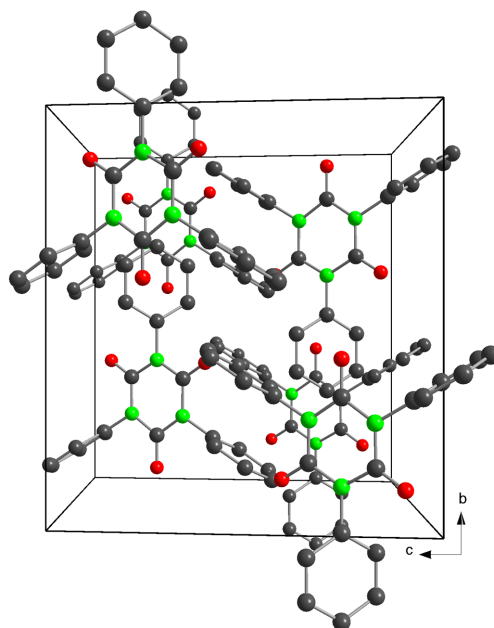


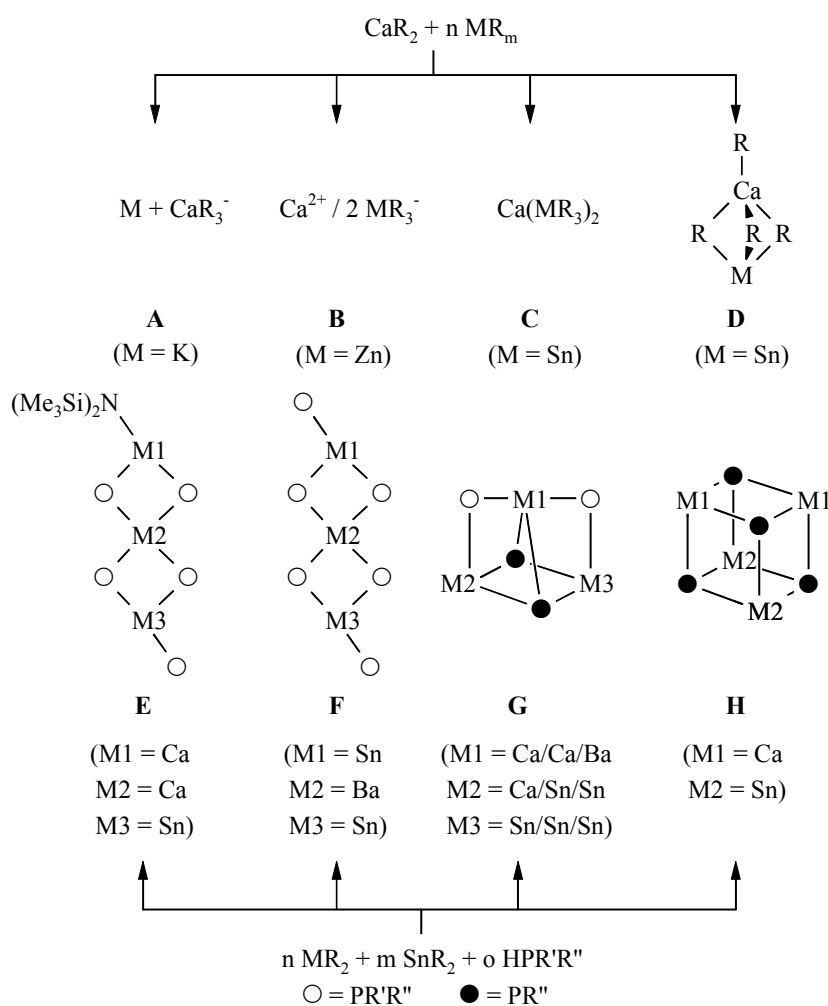
Abbildung II-32: Molekulanordnung von 1,3,5-Triphenyl-1,3,5-triazinan-2,4,6-trion **34** in der Elementarzelle mit Blickrichtung auf die bc-Ebene. Auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome wurde verzichtet.

In Abbildung II-32 ist die von uns beobachtete Molekulanordnung von **34** in der Elementarzelle mit Blickrichtung auf die bc-Ebene wiedergegeben. Während bei **32** die Phenylringe fast parallel zum $(\text{CN})_3$ -Sechsring ausgerichtet sind, beobachtet man bei **34** mit $56.75(1)^\circ$ am N1-Atom und $75.29(1)^\circ$ am N3-Atom deutlich zur Ebene des zentralen Sechsringes abgewinkelte Phenylreste. In der von *Usanmaz* vermessenen Kristallstruktur ist der diesbezügliche Winkel mit 72.9° angegeben.^[151a] Sowohl die C-N- als auch die C-O-Bindungslängen entsprechen mit durchschnittlich 138.9 pm bzw. 120.3 pm den Literaturwerten^[151a] und liegen im charakteristischen Bereich.

5. Heterobimetallische Tri(*tert*-butyl)silylpenteldiide der Erdalkalimetalle und von Zinn(II) mit Käfigstrukturen des Typs $M_nSn_{4-n}E_4$ ($n = 1,2,3$)

5.1. Übersicht

Heterobimetallische Penteldiide sind durch die Metallierung primärer Pentelane mit zwei verschiedenen metallorganischen Komponenten darstellbar. In Abhängigkeit von der Elektronegativität dieser Metalle und den verwendeten sterisch anspruchsvollen Liganden bzw. Lösemitteln sind bisher mehrere Reaktionswege beobachtet worden (vgl. Schema II-10). Ist beispielsweise ein Metallatom elektropositiver als das Erdalkalimetallatom, läßt sich die Übertragung dessen Liganden auf das Metallatom aus der zweiten Hauptgruppe beobachten. Auf diese Weise sind Erdalkalimetallate vom Typ **A** erhältlich. ^[154]



Schema II-10: Schematische Synthesewege bekannter heterobimetallischer Erdalkalimetall-Derivate.

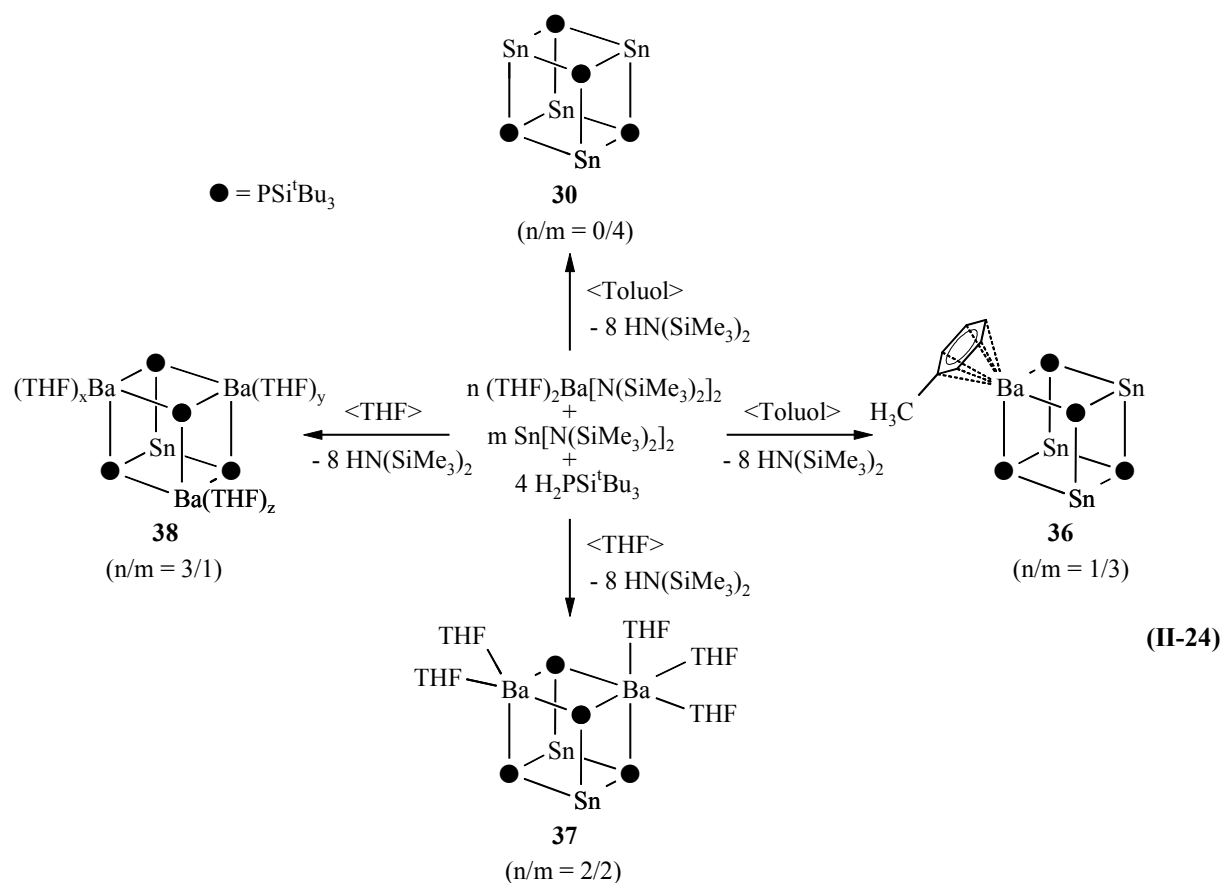
Im umgekehrten Fall wird häufig der Ligand des Erdalkalimetallatoms auf das andere Metall übertragen (**B**).^[155] Darüber hinaus konnten im Falle des Zinns(II) bimetallische Derivate vom Typ **C** durch eine Insertion eines Calciumatoms in die Sn-Sn-Bindung von Hexamethyldistannan isoliert werden.^[156] Während Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylene mit den Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amiden] keine Reaktion zeigen, sind für die homologen Trialkylsilylphosphanide bereits einige heterobimetallische Derivate mit Zinn(II) und den schweren Erdalkalimetallen Calcium und Barium beschrieben worden. Die gefundenen Strukturtypen **D-H** sind abhängig vom verwendeten Lösemittel und dem stöchiometrischen Verhältnis der eingesetzten Metall-Verbindungen (vgl. Schema II-10).^[33] Die Verbindungstypen **D**, **E** und **F** kristallisierten bei einer Reaktionsführung in Toluol.^[108,109,144] Wurde als Lösemittel eine Lewisbase wie Tetrahydrofuran verwendet, so führte dies zur Eliminierung von Tris(trimethylsilyl)phosphan. Die Metallierung von $\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $(\text{THF})_2\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}$) in der Anwesenheit von $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ergab M_3P_4 -Käfige vom Typ **G**, welche als zwei trigonale Bipyramiden verbunden über eine gemeinsame Fläche beschrieben werden können. Eine Heterocubanstruktur des Typs **H** mit Erdalkalimetallen ist bisher nur bekannt für das heterobimetallische Zinn(II)-enthaltende $[(\text{thf})_3\text{Ca}]_2\text{Sn}_2(\text{PSiMe}_3)_4$.^[109] Entsprechende Arsen-Derivate konnten bis heute nicht isoliert werden. In der Gruppe der Alkalimetalle gelang durch Umsetzung von Tetra(*tert*-butyliminostannylene) mit einem Tetraazatetrastannacuban-Gerüst^[136] und Lithium-naphthylamid die Synthese eines verzerrten Tetrametallatetraaza-Cubanpolyeders des Typs LiSn_3N_4 .^[157]

5.2. Darstellung

In Kapitel 4 beschrieben wir die Synthese von homometallischen Penteldiiden des Magnesiums und des Zinns(II) vom Typ $\text{M}_{2n}\text{E}_{2n}$ (mit $\text{E} = \text{P}, \text{As}$; $n = 2, 3$), jedoch führten unsere Versuche, entsprechende Erdalkalimetall-penteldiide von Calcium, Strontium und Barium zu synthetisieren trotz erheblicher Bemühungen zu keinem Erfolg. In diesem Kapitel können wir von neuen zugleich schwere Erdalkalimetall- und Zinn(II)atome enthaltenden Penteldiiden berichten, die in der Verbindungsklasse der $\text{M}_{2n}\text{E}_{2n}$ -Käfigverbindungen mit $n = 2$ dem allgemeinen Typ $\text{M}_n\text{Sn}_{4-n}\text{E}_4$ ($n = 1, 2, 3$) angehören. Wir werden zeigen, daß wir ausgehend von $\text{Sn}_4(\text{PSi}^t\text{Bu}_3)_4$ **30** ($n = 0$; vgl. Kapitel 4) formal ein bis drei Zinnatome unter Beibehaltung des M_4P_4 -Grundgerüsts durch Bariumatome ersetzen können.

Darüber hinaus werden wir die Übertragbarkeit unserer Beobachtungen auf Strontium- und Arsen-Derivate beschreiben. Zur Stabilisierung dieser Käfige und um deren Löslichkeit in gewöhnlichen organischen Lösemitteln zu gewährleisten, verwenden wir wiederum den Tri(*tert*-butyl)silylrest.

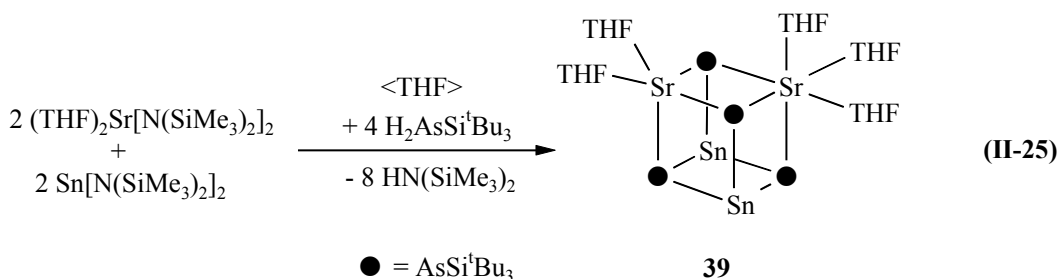
In Anwesenheit von Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen^[149] entsteht bei der Umsetzung von Bis(tetrahydrofuran-*O*)barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]^[33,88] mit Tri(*tert*-butyl)silylphosphan^[50] bei einer Reaktionsführung in Toluol bzw. Tetrahydrofuran gemäß Gleichung (II-24) je nach eingesetzter Stöchiometrie (η^6 -Toluol)barium-trizinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **36**,^[24] Pentakis(tetrahydrofuran-*O*)dibarium-dizinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **37** bzw. Tribarium-zinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] $\cdot n$ THF **38**.



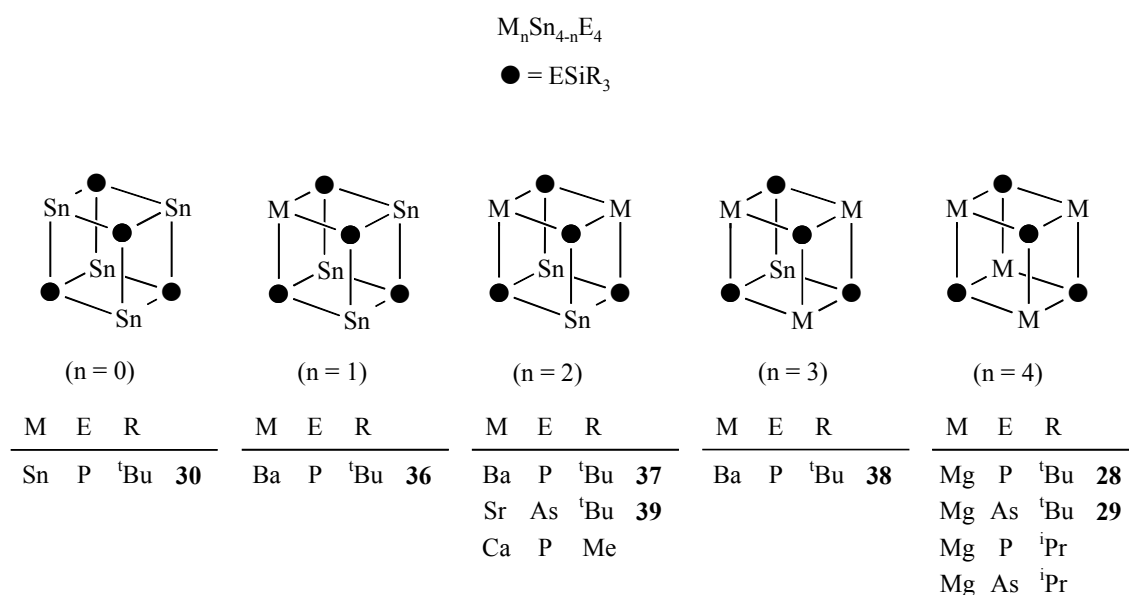
Bei diesen Synthesen wirken sowohl Bis(tetrahydrofuran-*O*)barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] als auch Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen unter Bildung von 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan als Metallierungsreagenzien. Entstehendes $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ läßt sich NMR-spektroskopisch nachweisen.

Bei Verbindung **36** gelingt uns durch den formalen Ersatz eines Zinnatoms von $[\text{SnPSi}^t\text{Bu}_3]_4$ **30** durch ein Bariumatom erstmals die Isolierung eines Baria-tristanna-tetraphosphacubans. Das ^1H -NMR-Spektrum belegt das Vorhandensein von Toluol in der kristallinen Verbindung. Dabei tritt das Toluolmolekül η^6 -gebunden am Bariumatom auf, ein für Erdalkalimetalle ungewöhnlicher Arenkomplex. Heterobimetallisches **37** kristallisiert als Tetrahydrofuran-Addukt mit einem $\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{P}_4$ -Heterocubankäfig. Ein Erdalkalimetall-Polyeder des Strukturtyps $\text{M}_2\text{Sn}_2\text{P}_4$ war bisher nur für das Calcium-Derivat $[(\text{thf})_3\text{Ca}]_2\text{Sn}_2(\text{PSiMe}_3)_4$ ^[109] bekannt. Trotz des größeren Ionenradius des Ba^{2+} -Ions und der längeren Ba-P-Bindungslängen ist der Tetrahydrofuran-Gehalt in **37** durch die erhöhte sterische Abschirmung der sperrigeren Tri(*tert*-butyl)silyl-Substituenten geringer als im entsprechenden Calcium-Derivat. Die Konstitutionen von **36** und **37** konnten durch Kristallstrukturanalysen bestätigt werden (vgl. Kapitel 5.4). Eine weitere Erhöhung des Zinn(II)anteils führt zu der THF-haltigen Verbindung **38**. Während **37** analysenrein darzustellen ist, enthält **38** immer wechselnde Anteile von **37**. Das Grundgerüst bildet ein bis heute unbekanntes Tribaria-stanna-tetraphosphacuban aus, das wir NMR-spektroskopisch eindeutig belegen können (vgl. Kapitel 5.3).

Unsere weiterführenden Untersuchungen zeigen, daß die Übertragbarkeit unserer Beobachtungen auch auf andere Zinn(II)-enthaltende Erdalkalimetall- und Arsandiid-Derivate möglich ist, obwohl ein homometallisches tri(*tert*-butyl)silyl-substituiertes Zinn(II)-arsandiid bisher noch unbekannt ist (vgl. Kapitel 4.1). In diesem Zusammenhang können wir als stellvertretendes Beispiel erstmals die Isolierung und strukturelle Aufklärung von Pentakis-(tetrahydrofuran-*O*)distrontium-dizinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **39** vorstellen.



Präparativ gehen wir in analoger Weise zu den Barium-Zinn(II)-Phosphandiid-Polyedern von einer äquimolaren Menge von Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen^[149] und Bis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]^[33,88] aus, die wir gemäß Gleichung (II-25) mit Tri(*tert*-butyl)silylarsan **3** umsetzen. Die Käfigverbindung **39** stellt einen ersten Vertreter für ein heterobimetallisches homoleptisches Arsandiid der schweren Erdalkalimetalle dar. Das Grundgerüst läßt sich als ein Distrontia-distanna-tetraarsacuban beschreiben. Wie bei **37** sind an das eine Erdalkalimetallatom von **39** zwei Tetrahydrofuran-Moleküle und an das andere drei Tetrahydrofuran-Moleküle als Coliganden koordiniert. Die strukturelle Aufklärung von **39** gelang uns durch eine Kristallstrukturanalyse (vgl. Kapitel 5.4).



Schema II-11: Schematische Darstellung der bis heute isolierten homometallischen und heterobimetallischen Erdalkalimetall-Zinn(II)-Penteldiide vom Typ $M_nSn_{4-n}E_4$ ($n = 0 - 4$; $E = P, As$), wobei auf die Nennung neutraler Coliganden verzichtet wird.

Die neuen $M_nSn_{4-n}E_4$ -Polyeder stellen eine Reihe von Erdalkalimetall-phosphandiiden und -arsandiiden mit wechselnden Zinn(II)anteilen dar. Einen Überblick über die bis heute isolierten homometallischen und heterobimetallischen Erdalkalimetall-Heterocubane ermöglicht Schema II-11. Ausgehend vom Sn_4E_4 -Käfig gelingt es formal, bis zu drei Zinnatome durch schwere Erdalkalimetallatome zu ersetzen, jedoch bleiben homometallische Penteldiide der schweren Erdalkalimetalle weiterhin unbekannt und sind nur für das leichtere Magnesium isolierbar (vgl. Kapitel 4).

5.3. Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopischen Daten der Erdalkalimetall-Zinn(II)-Penteldiide **36**, **37**, **38** und **39** sind in Tabelle II-28 zusammengestellt. Bei der Synthese dieser Käfigverbindungen läßt sich im ^1H -NMR-Spektrum die Eliminierung von 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan gemäß den in Gleichung (II-24) und (II-25) dargestellten Reaktionsverläufen beobachten.

Tabelle II-28: NMR-Parameter der heterobimetallischen Erdalkalimetall-Zinn(II)-Penteldiide $(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)\text{BaSn}_3(\text{PSi}^t\text{Bu}_3)_4$ **36**, $(\text{THF})_5\text{Ba}_2\text{Sn}_2(\text{PSi}^t\text{Bu}_3)_4$ **37**, $(\text{THF})_n\text{Ba}_3\text{Sn}(\text{PSi}^t\text{Bu}_3)_4$ **38**, $(\text{THF})_5\text{Sr}_2\text{Sn}_2(\text{AsSi}^t\text{Bu}_3)_4$ **39** im Vergleich mit $[\text{SnPSi}^t\text{Bu}_3]_4$ **30** (chemische Verschiebungen δ , Kopplungskonstante J [Hz], 30°C)

	30	36	37	38	39
^1H-NMR ^a					
δ ($\text{M}_3\text{ESi}^t\text{Bu}_3$)	—	—	—	1.33	—
δ ($\text{M}_2\text{SnESi}^t\text{Bu}_3$)	—	—	1.35	1.37	1.43
δ ($\text{MSn}_2\text{ESi}^t\text{Bu}_3$)	—	1.31	1.38	—	1.48
δ ($\text{Sn}_3\text{ESi}^t\text{Bu}_3$)	1.37	1.34	—	—	—
δ (THF)	—	—	1.46	1.46	1.38
δ (THF)	—	—	3.57	3.57	5.65
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR ^a					
δ (M_3ESiC)	—	—	—	24.63	—
δ ($\text{M}_3\text{ESiCMe}_3$)	—	—	—	32.81	—
δ (M_2SnESiC)	—	—	24.35	24.71	24.81
δ ($\text{M}_2\text{SnESiCMe}_3$)	—	—	32.99	32.86	32.98
δ (MSn_2ESiC)	—	24.48	25.14	—	25.08
δ ($\text{MSn}_2\text{ESiCMe}_3$)	—	31.44	33.08	—	33.02
δ (Sn_3ESiC)	24.31	25.60	—	—	—
δ ($\text{Sn}_3\text{ESiCMe}_3$)	30.44	32.37	—	—	—
δ (THF)	—	—	25.47	25.47	25.00
δ (THF)	—	—	67.64	67.64	68.70
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR ^b					
δ ($\text{M}_3\text{PSi}^t\text{Bu}_3$)	—	—	—	-47.9	—
δ ($\text{M}_2\text{SnPSi}^t\text{Bu}_3$)	—	—	-141.2	-132.3	—
δ ($\text{MSn}_2\text{PSi}^t\text{Bu}_3$)	—	-246.8	-312.1	—	—
δ ($\text{Sn}_3\text{PSi}^t\text{Bu}_3$)	-452.1	-528.6	—	—	—
$^2J(\text{PP})$	—	26	34	14	—
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$-NMR ^b					
δ ($\text{SnESi}^t\text{Bu}_3$)	1234.3	743.9	137.6	-325.3	271.7
$^1J(\text{SnP})$	766	774/967	989/1093	1212	—
$^3J(\text{SnP})$	84	—	—	—	—

^a Messung wurde in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ durchgeführt.

^b Messung wurde in undeutertem Toluol durchgeführt.

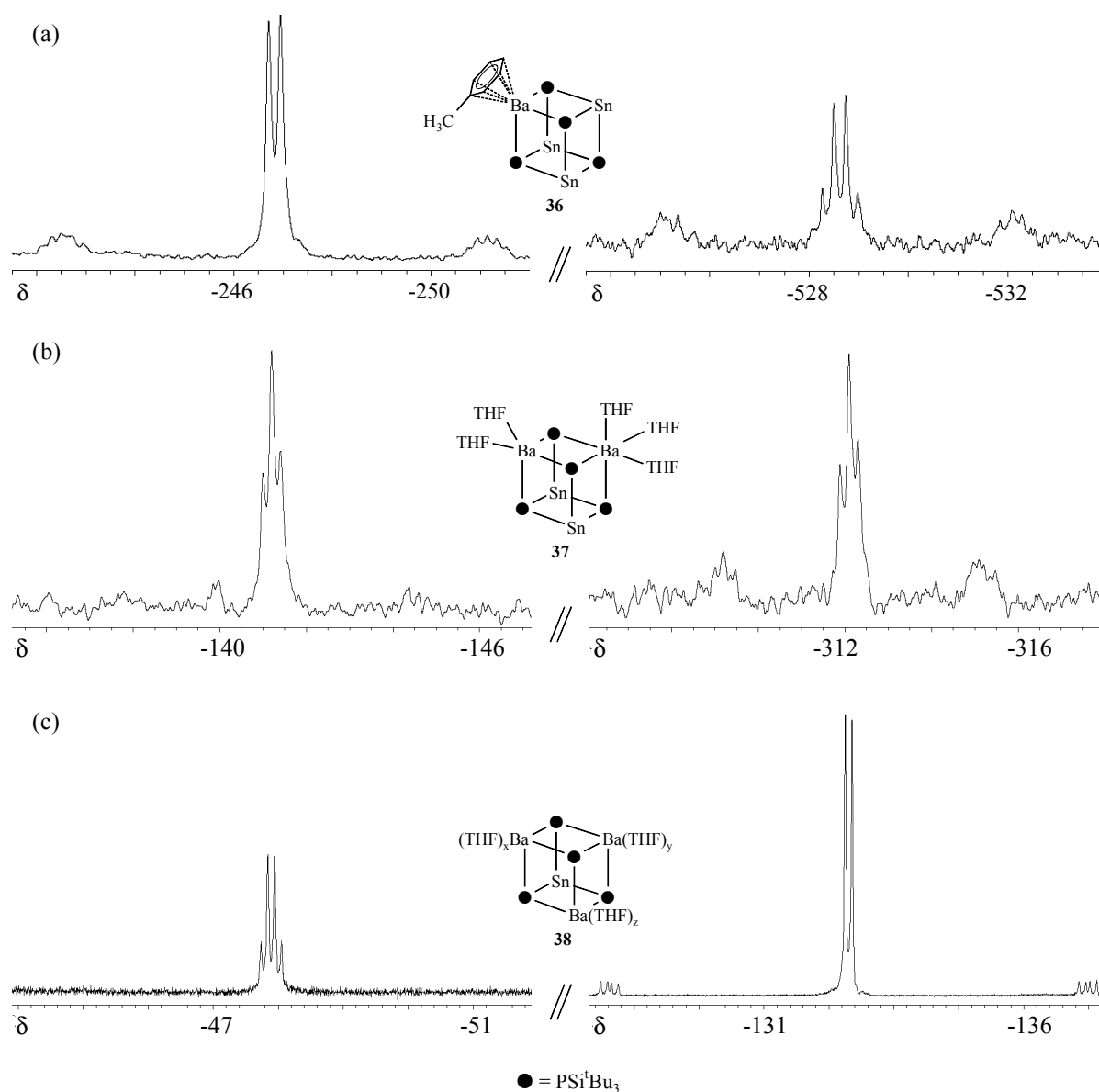


Abbildung II-33: (a) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **36**. Links ist das Signal der an das Bariumatom gebundenen Phosphoratome dargestellt, rechts dasjenige des an drei Zinnatome gebundenen P-Atoms. (b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **37**. Links ist das Signal der an zwei Bariumatome und ein Zinnatom gebundenen Phosphoratome dargestellt, rechts dasjenige der an ein Bariumatom und zwei Zinnatome gebundenen Phosphoratome. (c) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **38**. Links ist das Signal des an drei Bariumatome gebundenen P-Atoms dargestellt, rechts dasjenige der an das Zinnatom gebundenen Phosphoratome. (Meßparameter für (a)-(c): Lösemittel: Toluol, 30°C , 109.34 MHz).

Während die Signale der Tri(*tert*-butyl)silyl-Gruppen der Derivate **30**, **36** – **39** in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren keine signifikanten Unterschiede aufweisen und in den erwarteten Bereichen liegen, sind diese Verbindungen anhand ihrer charakteristischen chemischen Verschiebungen in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - bzw. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren eindeutig identifizierbar.

So führt der Ersatz eines Zinnatoms in **30** durch ein Bariumatom in **36** zu einem weiteren Abschirmungsgewinn des an drei Zinnatome gebundenen Phosphoratoms ($\delta = -528.6$), während die drei an das Bariumatom gebundenen Phosphoratome chemische Verschiebungen von $\delta = -246.8$ im Bereich anderer Phosphanide der Erdalkalimetalle zeigen.^[33] Das Vorhandensein von Toluol in der kristallinen Verbindung **36** läßt sich anhand des ^1H -NMR-Spektrums belegen. Der Ersatz eines weiteren Zinnatoms in **36** durch ein Bariumatom in **37** führt zu einer deutlichen Tieffeldverschiebung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen der an zwei Zinnatome und ein Bariumatom ($\delta = -312.1$) bzw. an ein Zinnatom und zwei Bariumatome ($\delta = -141.2$) gebundenen Phosphoratome. Die Zahl der im kristallinen **37** als Coliganden koordinierten Tetrahydrofuran-Moleküle können wir ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisen. Die $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte von **38** bestätigen mit -132.3 für die an ein Zinnatom gebundenen P-Atome und -47.9 für das an drei Barium gebundene P-Atom die Tendenz eines Abschirmungsverlustes der Phosphoratome in den $\text{M}_n\text{Sn}_{4-n}\text{E}_4$ -Käfigverbindungen bei einer Erhöhung des Bariumanteils. Abbildung II-33 (a) und (b) zeigen die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **36** und **37**, wobei die Satelliten den M- bzw. M'-Teil eines $\text{AM}_2\text{M}'\text{X}$ -Spektrrentyps darstellen. In Abbildung II-33 (c) ist das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **38** abgebildet. Wie erwartet ist der M-Teil eines AM_3X -Spektrrentyps in Form von Satelliten nur für das Signal der an ein Zinnatom gebundenen Phosphoratome erkennbar. Sowohl für **36** als auch für **37** und **38** lassen sich mit Werten von 26 Hz, 34 Hz bzw. 14 Hz $^2J(\text{P,P})$ -Kopplungskonstanten beobachten, während Buhro und Mitarbeiter^[143] weder im *trans*- noch im *cis*-Bis[bis(trimethylsilyl)phosphanyl]stannylen eine $^2J(\text{P,P})$ -Kopplung zwischen terminalen und verbrückenden Phosphoratomten fanden.

In der Reihe der $\text{M}_n\text{Sn}_{4-n}\text{E}_4$ -Polyeder (mit $n = 0 - 3$) ist in den $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei einem zunehmenden Anteil von Erdalkalimetallatomen ein deutlicher Abschirmungsgewinn für die Zinnatome erkennbar. Die $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werte dieser Käfigverbindungen variieren in einem weiten Bereich zwischen 1243.3 (**30**) für $n = 0$ und -325.3 (**38**) für $n = 3$. Mit $\delta = 137.6$ und $\delta = 271.7$ liegen die chemischen Verschiebungen für die Zinnatome des $\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{P}_4$ - (**37**) und des $\text{Sr}_2\text{Sn}_2\text{As}_4$ -Heterocubans (**39**) trotz des Ersatzes der Bariumatome durch Strontiumatome sowie der Phosphoratome durch Arsenatome in einem vergleichbaren Bereich.

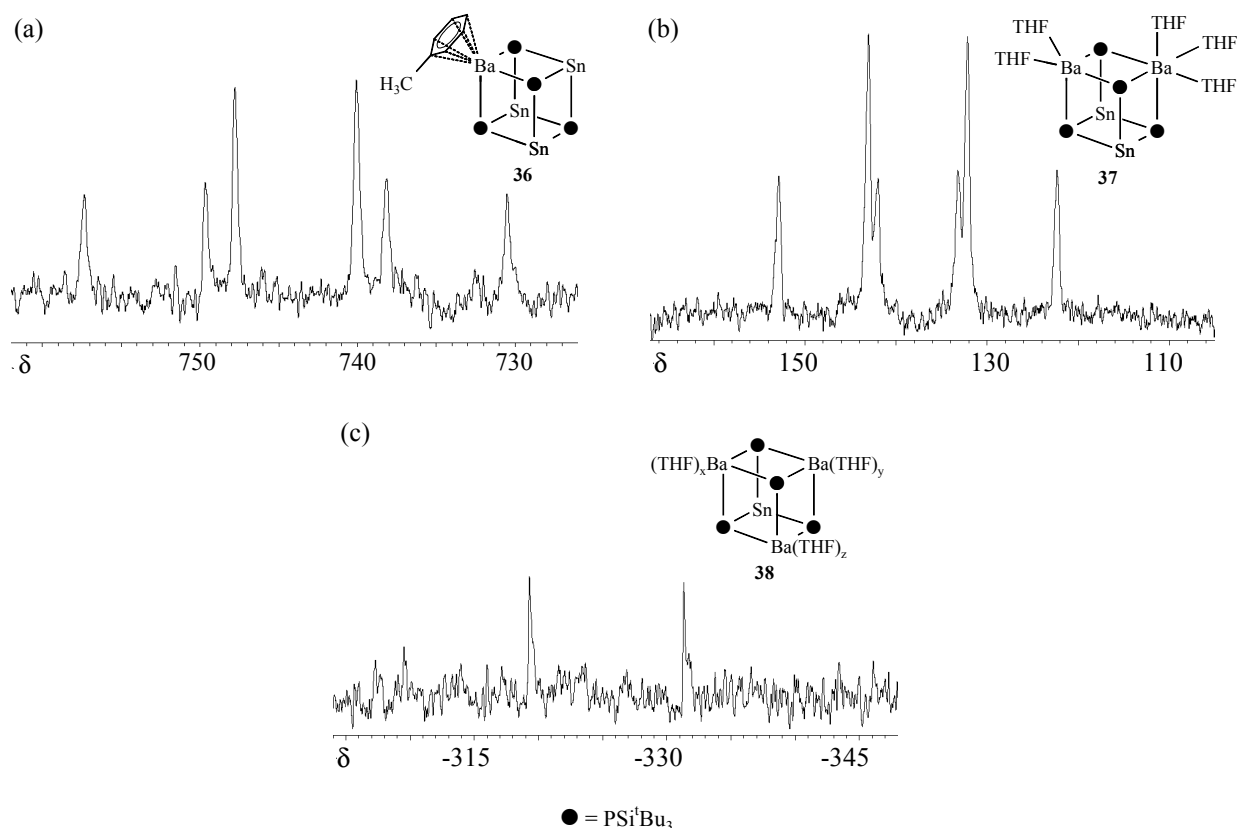


Abbildung II-34: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **36** (a), **37** (b) und **38** (c) (Lösungsmittel: Toluol, 30°C, 100.79 MHz).

Der im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **36** und **37** beobachtbare X-Teil (Abbildung II-34 (a) bzw. (b)) eines $\text{AM}_2\text{M}'\text{X}$ -Spektrrentyps weist eine Aufspaltung in Dubletts von Triplets auf. Die $^1J(\text{P},\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten von **36** sind mit 774 Hz bzw. 967 Hz etwas kleiner als bei **37** mit 989 Hz bzw. 1093 Hz. Bei **38** ist der X-Teil eines AM_3X -Spektrrentyps in Form eines Quartetts mit einer $^1J(\text{P},\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten von 1212 Hz erkennbar (Abbildung II-34 (c)). Eine $^3J(\text{P},\text{Sn})$ -Kopplung können wir in keiner dieser Verbindungen bestimmen.

5.4. Molekülstrukturen der Erdalkalimetall-Zinn(II)-Penteldiid-Polyeder vom Typ BaSn₃P₄ (**36**), Ba₂Sn₂P₄ (**37**) und Sr₂Sn₂As₄ (**39**)

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von (η^6 -Toluol)barium-trizinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **36** erhielten wir durch Lagerung der Reaktionslösung bei 4°C.

Einkristallines Pentakis(tetrahydrofuran-*O*)dibarium-dizinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **37** und Pentakis(tetrahydrofuran-*O*)distrontium-dizinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **39** konnten wir nach Einengen und Lagern der Reaktionslösung für mehrere Tage bei -25°C isolieren. Die Molekülstrukturen und die Numerierungsschemata von **36**, **37** und **39** sind in Abbildung II-35, Abbildung II-36 bzw. Abbildung II-37 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **36**, **37** und **39** sind in Tabelle II-29, Tabelle II-30 bzw. Tabelle II-31 zu finden.

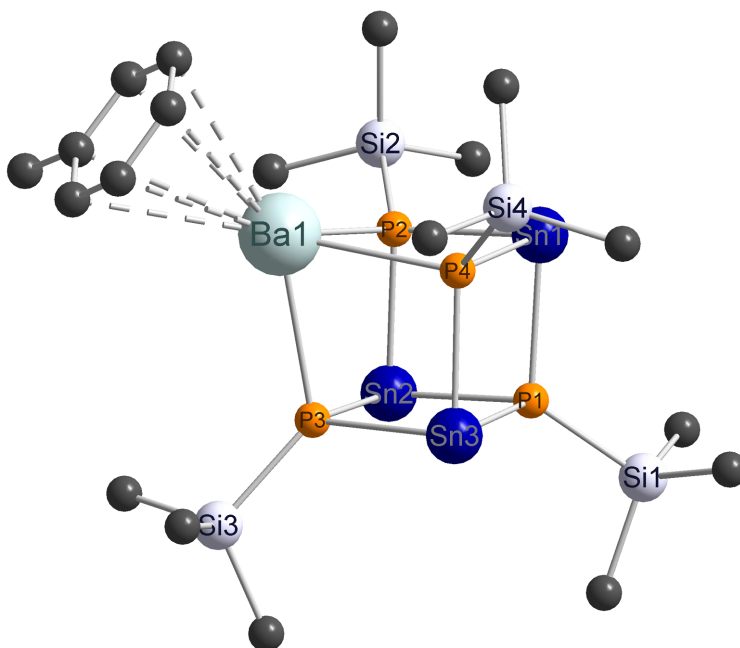


Abbildung II-35: Molekülstruktur und Numerierungsschema von $(\eta^6\text{-Toluol})\text{barium-trizinn(II)-tetrakis}[\mu_3\text{-tri(}i\text{tert-butyl)silylphosphandiid}]$ **36**. Der besseren Übersicht wegen wurde auf die Wiedergabe der Methylgruppen der *tert*-Butylreste und der Wasserstoffatome verzichtet.

Verbindung **36** und **39** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, **37** in der ebenfalls monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung sind in den Kapiteln III.3.19 (**36**), III.3.20 (**37**) und III.3.21 (**39**) zusammengestellt. Die Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter von **37** und **39** sind der Tabelle III-10 bzw. der Tabelle III-11 zu entnehmen. Alle Wasserstoffatome wurden unter Vorgabe idealer Geometrie am jeweiligen Kohlenstoffatom mitgeführt.

Tabelle II-29: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von (η^6 -Toluol)barium-trizinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **36**.

	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4
Ba1-P(n)		304.95(9)	304.9(1)	304.32(9)
Sn1-P(n)	264.2(1)	263.01(9)		263.38(9)
Sn2-P(n)	264.94(9)	264.3(1)	263.04(9)	
Sn3-P(n)	265.13(9)		265.01(9)	262.3(1)
P(n)-Si(n)	225.8(3)	223.1(3)	223.6(3)	223.3(3)
Sn(n)-P1-Si1	122.31(4)	121.30(5)	120.89(4)	
Sn(n)-P2-Si2	119.33(4)	115.79(5)		
Sn(n)-P3-Si3		119.26(5)	116.76(4)	
Sn(n)-P4-Si4	115.23(4)		123.14(5)	
Ba1-P(n)-Si(n)		126.46(4)	125.77(4)	121.48(5)

Bei Verbindung **36**, **37** und **39** konnten alle Schweratome anisotrop verfeinert werden. In den von den Käfigmolekülen ausgebildeten Hohlräumen von **36** befinden sich pro Formeleinheit ein Toluolmolekül, in **37** drei Toluolmoleküle bzw. in **39** je ein Molekül Toluol und Benzol.

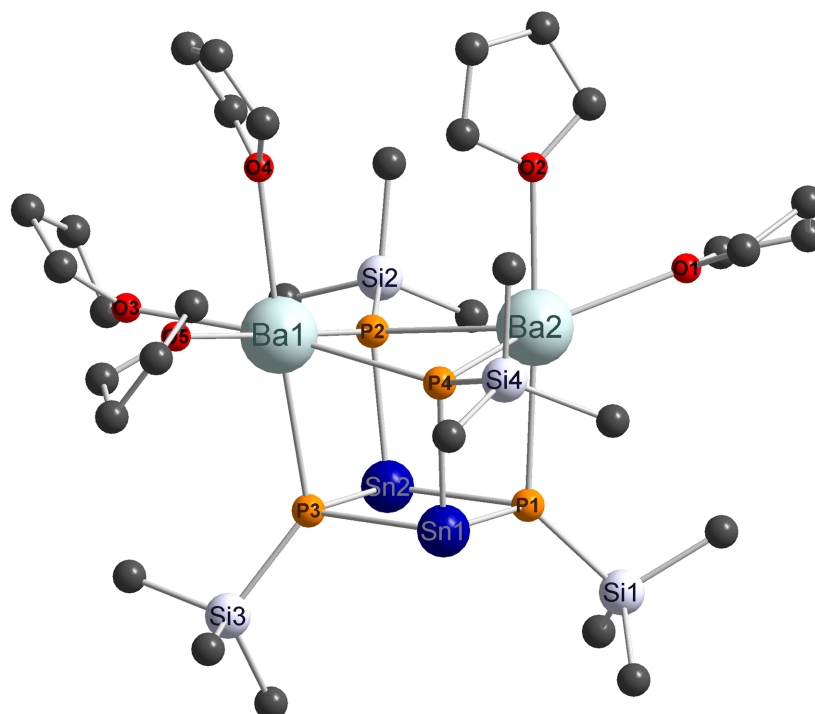


Abbildung II-36: Molekülstruktur und Numerierungsschema von Pentakis(tetrahydrofuran-*O*)dibarium-dizinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **37**. Der besseren Übersicht wegen wurde auf die Wiedergabe der Methylgruppen der *tert*-Butylreste und der Wasserstoffatome verzichtet.

Tabelle II-30: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Pentakis(tetrahydrofuran-*O*)dibarium-dizinn(II)-tetrakis[μ₃-tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **37**.

	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5
Ba1-P(n)		321.2(2)	312.9(2)	315.2(2)	
Ba2-P(n)	306.5(3)	317.5(3)		317.7(2)	
Sn1-P(n)	270.5(2)		266.3(2)	265.2(3)	
Sn2-P(n)	272.8(2)	265.1(3)	263.9(2)		
P(n)-Si(n)	225.9(3)	224.4(3)	224.2(4)	223.4(3)	
Ba1/2-O(n)	279.2(7)	276.9(7)	276.9(6)	293.9(7)	284.4(7)
Ba1-P(n)-Si(n)		146.2(3)	132.1(3)	142.7(3)	
Ba2-P(n)-Si(n)	131.8(3)	113.6(3)		116.8(3)	
Sn1-P(n)-Si(n)	120.2(3)		116.5(3)	107.6(3)	
Sn2-P(n)-Si(n)	123.5(3)	107.2(3)	112.6(3)		

Die Molekülstruktur von **36** (Abbildung II-35) zeigt eine große Ähnlichkeit zu der von [SnPSi^tBu₃]₄ **30** (vgl. Kapitel 4.7). Die Substitution eines Zinn(II)atoms durch ein (η⁶-Toluol)barium-Fragment beeinflusst das verbleibende Sn₃P₄-Fragment nur wenig. Man beobachtet Sn-P-Bindungslängen von etwa 265 pm. Dieser formale Ersatz eines Zinnatoms in **30** durch ein Bariumatom führt in **36** bei ähnlichen Sn-P-Sn-Bindungswinkeln (Sn-P1-Sn 95.19° bzw. Sn-P_{Ba}-Sn 95.78°) zu einer schwachen Aufweitung der P-Sn-P-Winkel (P1-Sn-P 84.44° bzw. P_{Ba}-Sn-P_{Ba} 89.45°). Die P-Ba-P-Bindungswinkel sind mit durchschnittlich 74.96° aufgrund des größeren Raumbedarfs des Ba²⁺-Ions wie erwartet deutlich verkleinert. Die Sn-P-Ba-Winkel in **36** weisen einen mittleren Wert von 96.95° auf. Während man bei den zum Bariumatom benachbarten P-Si-Einheiten Abstände von 223.3 pm findet, beobachtet man für das an drei Zinnatome gebundene P1-Si1-Fragment eine Bindungslänge von 225.8 pm. Die Ba-P-Abstände von 304.7 pm sind ungewöhnlich klein. Barium-bis(phosphanide) weisen gewöhnlich Ba-P-Bindungslängen zwischen 315 und 333 pm auf.^[158] Die Ursache ist die niedrige Koordinationszahl des Erdalkalimetallatoms, das seine Koordinationssphäre durch ein locker η⁶-gebundenes Toluolmolekül vervollständigt. Die Ba-C-Bindungen liegen zwischen 336 und 348 pm, während in Metallocenen Ba-C-Abstände um 300 pm auftreten.^[111a,159] Solche Arenkomplexe sind für Erdalkalimetalle sehr ungewöhnlich, aber es gibt vergleichbare Komplexe von Verbindungen der schweren Alkalimetalle wie beispielsweise von MSi(SiMe₃)₃ (M = K, Rb, Cs),^[160] KSn(CH₂^tBu)₃^[161] und KSi^tBu₃.^[4]

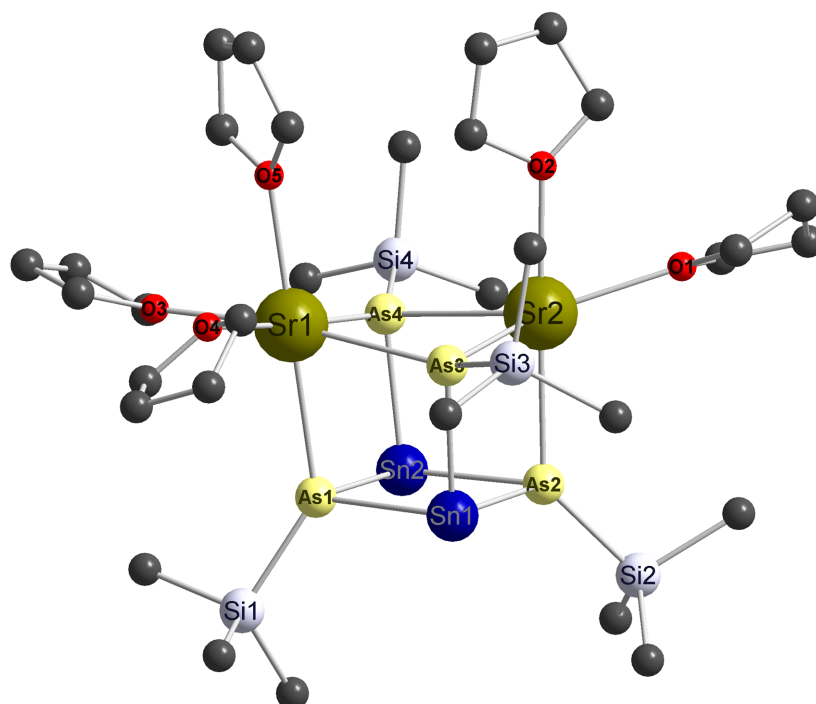


Abbildung II-37: Molekülstruktur und Numerierungsschema von Pentakis(tetrahydrofuran-*O*)distrontium-dizinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **39**. Der besseren Übersicht wegen wurde auf die Wiedergabe der Methylgruppen der *tert*-Butylreste und der Wasserstoffatome verzichtet.

Die Grundgerüste von **37** und **39** lassen sich als ein Dibaria-distanna-tetraphospha- bzw. Distrontia-distanna-tetraarsacuban beschreiben. Beide Molekülstrukturen weisen eine große Ähnlichkeit zu den bereits von uns beschriebenen Heterocubanen auf (vgl. oben, sowie Kapitel 4.6 und 4.7). Wie bei **36** lässt sich der strukturelle Aufbau von **37** durch die Substitution zweier Zinn(II)atome von $[\text{SnPSi}^t\text{Bu}_3]_4$ **30** durch Bariumatome ableiten, deren Koordinationssphären mit zwei bzw. drei Tetrahydrofuran-Molekülen abgesättigt sind. Das Sn_2P_4 -Fragment von **30** bleibt hierbei weitgehend unverändert. Verbindung **39** enthält anstelle der Barium- und Phosphoratome von **37** Strontium- und Arsenatome. Für die Sn-E-Bindungen findet man Abstände von etwa 267 pm (E = P **37**) bzw. 276 pm (E = As **39**). Die Bindungslängen der E-Si-Einheiten liegen in einem engen Bereich bei durchschnittlich 224.5 pm (E = P **37**) bzw. 235.0 pm (E = As **39**). Während das Erdalkalimetallatom M1 in beiden Derivaten durch die Koordination von drei Tetrahydrofuran-Molekülen eine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre aufweist, sind an das trigonal bipyramidal umgebene Erdalkalimetallatom M2 nur zwei Tetrahydrofuran-Moleküle gebunden. Auffällig ist hierbei der ungewöhnlich kurze Abstand zwischen dem Metallzentrum M2 und dem apicalen Pentelatome (Ba2-P1 306.5 pm **37**, Sr2-As2 300.1 pm **39**).

Alle anderen Metall-Pentel-Bindungslängen liegen in einem Bereich zwischen 312.9 und 321.2 pm (Ba-P **37**) bzw. 309.7 und 314.2 pm (Sr-As **39**). Während die M2-O1/2- und M1-O3-Abstände mit 277.7 pm (**37**) bzw. 257.4 pm (**39**) im erwarteten Bereich liegen, sind die M1-O4/5-Bindungslängen aufgrund der großen sterischen Belastungen am Metallzentrum M1 vor allem im Falle von **37** deutlich verlängert (Ba1-O4 293.9 pm, Ba1-O5 284.4 pm **37**; Sr1-O4 261 pm, Sr1-O5 265 pm **39**). Im Vergleich zu **30** und **36** sind die Sn-E-Sn-Bindungswinkel (Sn-P-Sn 89.09° bzw. Sn-As-Sn 87.11°) etwas verkleinert, die E-Sn-E-Winkel (P-Sn-P 93.44° bzw. As-Sn-As 92.87°) hingegen schwach aufgeweitet. Die mittleren E-M-E-Bindungswinkel von **37** und **39** liegen mit 80.87° (M = Ba) bzw. 82.90° (M = Sr) in einer ähnlichen Größenordnung wie bei **36**.

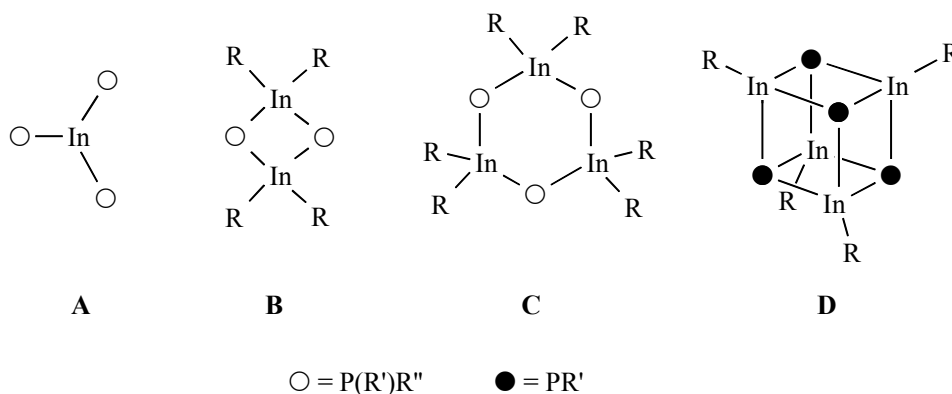
Tabelle II-31: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Pentakis(tetrahydrofuran-*O*)distrontium-dizinn(II)-tetrakis[μ₃-tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **39**.

	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5
Sr1-As(n)	309.7(5)		311.3(5)	314.2(4)	
Sr2-As(n)		300.1(5)	310.5(5)	311.1(5)	
Sn1-As(n)	274.7(4)	279.1(4)	271.8(4)		
Sn2-As(n)	273.7(4)	281.2(4)		272.5(4)	
As(n)-Si(n)	234.8(10)	235.5(9)	234.3(10)	235.5(10)	
Sr1/2-O(n)	258.2(17)	257.8(19)	256.1(19)	261(2)	265(2)
Sr1-As(n)-Si(n)	138.7(3)		143.7(3)	147.6(3)	
Sr2-As(n)-Si(n)		136.0(3)	117.0(3)	113.6(3)	
Sn1-As(n)-Si(n)	115.0(3)	118.9(3)	105.6(3)		
Sn2-As(n)-Si(n)	110.0(3)	121.3(3)		105.1(3)	

6. Tri(*tert*-butyl)silylphosphanide/-phosphandiide des Indiums

6.1. Übersicht

Von ungewöhnlichen bicyclischen Strukturen für dimere Erdalkalimetall-bis(phosphanide) und -bis(arsanide) der schweren Elemente der zweiten Gruppe haben wir bereits in Kapitel 2.1 berichtet. Auch für die zu den Calcium- und Strontiumkationen isoelektronischen Kationen von Scandium und Yttrium sind bereits unerwartete Koordinationspolyeder bekannt. In monomeren Verbindungen des Typs MR_3 wie Bis(trimethylsilyl)amide^[162] oder -methanide^[163] zeigen diese Metallatome beispielsweise eine pyramidale Umgebung. Hingegen befinden sich die Kationen von Elementen der Borgruppe (Triele) in $M[N(SiMe_3)_2]_3$ -Derivaten in einer trigonal planaren Koordinationssphäre.^[164] Wegen der vielseitigen optischen und elektronischen Eigenschaften der binären III/V-Verbindungen besteht seit einigen Jahren großes Interesse an der Synthese von neuen molekularen III/V-Käfigen.^[165] In Verbindungen mit In-P-Bindungen konnten bis heute neben monomeren Derivaten des Typs InP_3 ^[166] (A) einige Verbindungen durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert werden, deren zentrale Grundgerüste aus In_2P_2 -Vierringen^[167] (B), In_3P_3 -Sechsringen^[168] (C) oder In_4P_4 -Heterocubanen^[169] (D) aufgebaut sind. Darüber hinaus beschrieben kürzlich *Fenske* und Mitarbeiter^[132] die Isolierung der Käfigverbindung $[In_3(In_2)_3(PhP)_4(Ph_2P_2)_3Cl_7(PEt_3)_3]$ mit einem ungewöhnlichen 19-atomigen Polyedergerüst.



Schema II-12: Auswahl bisher bekannter Strukturtypen von Phosphaniden und -Phosphandiiden des Indiums.

Jedoch mißlang bis heute der Nachweis sowohl eines monomer vorliegenden Indium-Penteldiids des Typs $RInER'$ mit einer $In=E$ -Doppelbindung als auch eines entsprechenden dimeren Penteldiids $[RInER']_2$ mit einem In_2E_2 -Cyclus, obwohl für Aluminium ein dimeres $[Cp^*AlNSi^iPr_3]_2$ bereits gut bekannt ist. Die Darstellung dieser Verbindung gelang durch die Reaktion von $AlCp^*$ mit Triisopropylsilylazid.^[140]

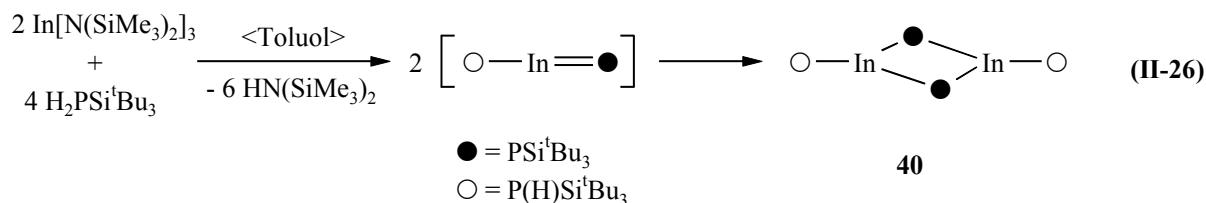
Phosphanide des Indiums wurden bereits häufig untersucht, da sie als eine geeignete Indiumphosphid-Quelle für Halbleitermaterialien betrachtet werden. Die Herstellung von nanometergroßen Partikeln der binären InP-Phase gelingt beispielsweise durch die Reaktion von $InCl_3$ oder $InCl(C_2O_4)$ mit $P(SiMe_3)_3$ bei hohen Temperaturen^[170] oder durch thermische Zersetzung^[165] von molekularen Verbindungen mit In-P-Bindungen. Die resultierenden Cluster-Fragmente formen Gitterstrukturen, die der stabilen Zinkblende-Struktur von kristallinem InP sehr ähnlich sind.^[165] Es handelt sich hierbei um InP-Nanopartikel in einem Größenbereich von 2 bis 10 nm.^[171] Die Synthese eines homoleptischen Tris[bis(trimethylsilyl)phosphanyl]indans (**A**), das als Pyridin-Addukt kristallisierte, konnte durch Metallierung von $HP(SiMe_3)_2$ mit Tri(*tert*-butyl)indan erreicht werden.^[172] Eine sowohl für Indiumphosphanide (**A** – **C**) als auch Indium-phosphandiide (**D**) geeignete Darstellungsmethode ist die Salzmetathesereaktion der Indiumhalogenide mit Lithiumphosphaniden.^[173] Merzweiler und Mitarbeiter^[169b] teilten die Reaktion von $[Cp(CO)_3Mo]InCl_2$ mit $P(SiMe_3)_3$ mit, die zu einem Indium-Phosphor-Käfig des Typs $[Cp(CO)_3Mo]_4In_4(PSiMe_3)_4$ führte. Ein solvensgetrenntes Ionenpaar wie $[(THF)_4Li^+][In(PPh_2)_4^-]$ konnte durch eine Metathesereaktion von Lithium-diphenylphosphanid und Indium(III)chlorid in Tetrahydrofuran isoliert werden.^[174] Das coligandfreie Kalium-tetrakis(phosphanyl)indat $[KIn(PhSi^iPr_3)_4]_n$ bildet hingegen im festen Zustand eindimensionale polymere Stränge aus.^[175] Erst kürzlich stellten Jones und Mitarbeiter eine Reihe von interessanten Phosphan- und Phosphanido-Indium-Hydrid-Komplexen des Typs $[InH_3(PR_3)]$, $[InH_3(PR_3)_2]$ sowie $[InH_2(PR_2)]_3$ vor.^[168f]

6.2. Darstellung

Die in Kapitel 4 vorgestellten $M_{2n}E_{2n}$ -Polyeder (mit $E = P, As$) bestehen aus oligomeren Erdalkalimetall- und Zinn(II)-penteldiiden, bei denen ein dimeres $[MESiR_3]_2$ mit $n = 1$ – welches die kleinste Einheit darstellen würde – bisher noch nicht isoliert werden konnte.

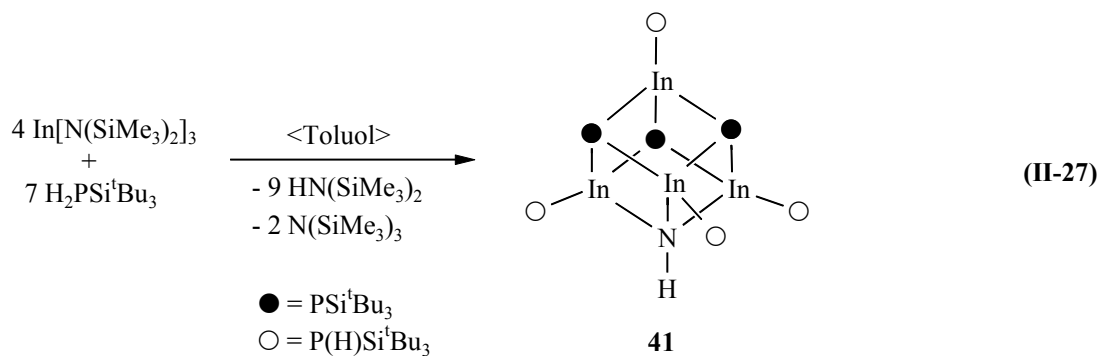
Aus diesem Grund richtete sich unser Interesse auf weitere geeignete Metallierungsreagenzien, die Metalle aus einer anderen Hauptgruppe enthalten. Bis heute wurde nur von wenigen Beispielen für Penteldiid-Derivate mit Metallen aus der Borgruppe berichtet. Insbesondere stellen Indium-phosphandiide eine noch selten untersuchte Verbindungsklasse dar. In diesem Kapitel können wir von der Synthese neuer tri(*tert*-butyl)-silylsubstituierter Indium(III)-Phosphor-Derivate berichten.

Die Metallierung von Tri(*tert*-butyl)silylphosphan^[50] mit Indium-tris[bis(trimethylsilyl)-amid]^[176] in Toluol in einem molaren Verhältnis von 2:1 führt gemäß Gleichung (II-26) quantitativ zur Bildung von solvensfreiem Diindium-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **40**. Die Konstitution von **40** wurde durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt (vgl. Kapitel 6.4). Die intermediäre Bildung der in Gleichung (II-26) in Klammern gezeichneten monomeren Einheit mit einer M=P-Doppelbindung konnten wir jedoch nicht nachweisen.



Mit Verbindung **40** ist es uns jetzt gelungen, den von uns für Penteldiid-Verbindungen gesuchten dimeren $\text{M}_{2n}\text{E}_{2n}$ -Strukturtyp mit $n = 1$ und $\text{E} = \text{P}$ zwar nicht mit Metallatomen aus der Gruppe der Erdalkalimetalle, sondern einem Metallatom aus der Gruppe der Triele zu isolieren. Während die Phosphanid-Einheiten in **40** terminal gebunden sind, nehmen die Phosphandiid-Gruppen eine verbrückende Position ein und bilden damit den zentralen In_2P_2 -Cyclus aus – ein für Phosphandiide und Arsandiide des Indiums bis heute noch völlig unbekannter Strukturtyp.

Weiterführende Untersuchungen ermöglichten es uns durch eine nur kleine Änderung der in Gleichung (II-26) angegebenen Stöchiometrie von Indium-tris[bis(trimethylsilyl)amid]^[176] und Tri(*tert*-butyl)silylphosphan^[50] ($4:8 \rightarrow 4:7$) in sehr mäßigen Ausbeuten einen ersten Vertreter eines solvensfreien Indium(III)-Heterocubans darzustellen, das zwei unterschiedliche Pentelatome enthält (Gleichung (II-27)).



Sowohl eine durchgeführte Kristallstrukturanalyse als auch IR-spektroskopische Messungen bestätigen die Konstitution des erhaltenen Tetraindium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiiid]-tris[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid]-imid **41** (vgl. Kapitel 6.3 und 6.4). Das zentrale Grundgerüst von **41** ist aus vier Indium(III)-phosphandiiid-Einheiten sowie einem Imid- und drei Phosphandiid-Fragmenten aufgebaut. In dieser Verbindung sind sowohl die Indium- als auch die am Heterocubangerüst beteiligten Pentelatome vierfach koordiniert. Ein Polyeder vom Typ $\text{In}_4\text{P}_3\text{N}$ war bis heute vollkommen unbekannt und erscheint ungewöhnlich. In Kapitel 6.4 werden wir veranschaulichen, daß sterische Gründe eine Dimerisierung von Verbindung **40** verhindern und damit die Ausbildung eines homoleptischem tri(*tert*butyl)silyl-substituierten $(\text{InPH})_4\text{P}_4$ -Heterocubans unmöglich ist.

6.3. Spektroskopische Charakterisierung

IR-Spektroskopie

Die Metallierung des Tri(*tert*-butyl)silylphosphans mit Indium-tris[bis(trimethylsilyl)amid] verursacht eine Verschiebung der P-H-Streckschwingung um 14 cm^{-1} (**40**) bzw. 24 cm^{-1} (**41**) zu niedrigeren Wellenzahlen (Tabelle II-32). Darüber hinaus ist für das $(\text{InPH})_4\text{P}_3\text{N}$ -Heterocuban **41** eine starke Verschiebung der N-H-Streckschwingung um 147 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich zu freiem 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan erkennbar. Diese Abnahme der Wellenzahl für die N-H-Valenzschwingung spricht für das Vorliegen eines mit Indiumatomen metalliertem NH-Fragments.

Tabelle II-32: IR-Daten (Nujol, CsBr-Scheiben, ν [cm^{-1}]) der E-H-Fragmente von **40** und **41** im Vergleich mit Tri(tert-butyl)silylphosphan^[50] und 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan

Verbindung	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{P-H})$
$\text{H}_2\text{PSi}^t\text{Bu}_3$	–	2295
HNSiMe_3	3382	–
$\text{In}_2[\text{PSi}^t\text{Bu}_3]_2[\text{P(H)Si}^t\text{Bu}_3]_2$ 40	–	2281
$\text{In}_4[\text{PSi}^t\text{Bu}_3]_3[\text{P(H)Si}^t\text{Bu}_3]_4\text{NH}$ 41	3235	2271

NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Daten der Indium-phosphanide/-phosphandiide **40** und **41** sind in Tabelle II-33 zusammengestellt. Abbildung II-38 zeigt die ^{31}P -NMR-Spektren von Verbindung **40** und **41**. Die Eliminierung von 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan bzw. Tris(trimethylsilyl)amin läßt sich gemäß den in Gleichung (II-26) und (II-27) dargestellten Reaktionsverläufen im ^1H -NMR-Spektrum nachweisen.

Tabelle II-33: NMR-Parameter der Indium(III)-phosphanide/-phosphandiide $\text{In}_2[\text{PSi}^t\text{Bu}_3]_2[\text{P(H)Si}^t\text{Bu}_3]_2$ **40** und $\text{In}_4[\text{PSi}^t\text{Bu}_3]_3[\text{P(H)Si}^t\text{Bu}_3]_4\text{NH}$ **41** im Vergleich mit $\text{H}_2\text{PSi}^t\text{Bu}_3$ ^[50] (chemische Verschiebungen δ , Kopplungskonstante J [Hz], 30°C)

	$\text{H}_2\text{PSi}^t\text{Bu}_3$	40	41 ^a
$^1\text{H-NMR}$^b			
$\delta(\text{PH})$	1.15	1.43	n.b.
$\delta(\text{PHSi}^t\text{Bu}_3)$	1.09	1.31	n.b.
$\delta(\text{PSi}^t\text{Bu}_3)$	–	1.35	n.b.
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$^b			
$\delta(\text{PHSiC})$	23.08	24.39	n.b.
$\delta(\text{PSiC})$	–	25.18	n.b.
$\delta(\text{PHSiCMe}_3)$	30.70	31.56	n.b.
$\delta(\text{PSiCMe}_3)$	–	32.15	n.b.
$^{31}\text{P-NMR}$^c			
$\delta(\text{PHSi}^t\text{Bu}_3)$	-263.8	-241.5	-239.2 / -230.9
$^1J(\text{P,H})$	185	178	176 / 187
$^2J(\text{P,P})$	–	13	12 / 11
$\delta(\text{PSi}^t\text{Bu}_3)$	–	-81.3	-145.5
$^2J(\text{P,P})$	–	n.b.	11 / 12

^a Die Auswertung des ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums ist aufgrund der nur sehr geringen Ausbeute nicht möglich.

^b Messung wurde in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ durchgeführt.

^c Messung wurde in undeutertem Toluol durchgeführt.

Im Vergleich zum primären Phosphan^[50] sind die Signale der Tri(*tert*-butyl)silylphosphanid-Gruppen von **40** im Protonenspektrum um 0.22 ppm und die Tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid-Einheiten um 0.26 ppm zu tieferem Feld verschoben. Das Signal für das Wasserstoffatom am Phosphor ist in einer ungewöhnlichen Tieffeldlage bei $\delta = 1.43$ zu finden. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **40** zeigen die Resonanzen der Phosphanid-Liganden nur geringe Abweichungen zu denjenigen des Tri(*tert*-butyl)silylphosphans, während die Phosphandiid-Substituenten eine etwas deutlichere Verschiebung zu tieferem Feld aufweisen. Die Auswertung des ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **41** ist aufgrund der nur sehr mäßigen Ausbeute nicht möglich.

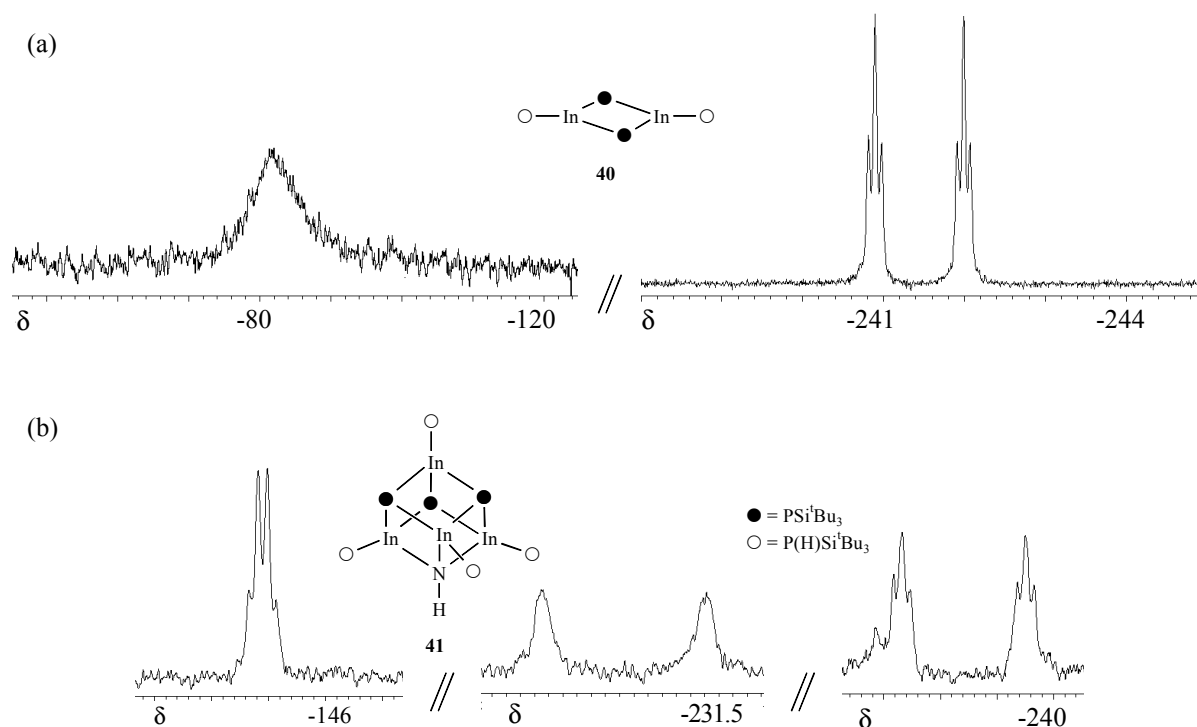


Abbildung II-38: (a) ^{31}P -NMR-Spektrum von **40**. Links ist das Signal der Phosphandiid-, rechts das Signal der Phosphanid-Einheiten. (b) ^{31}P -NMR-Spektrum von **41**. Links ist das Signal der Phosphandiid-Gruppen, in der Mitte das Signal des $^t\text{Bu}_3\text{SiP(H)In}^{2+}$ -Fragments, das nur an Phosphoratome koordiniert ist und rechts das Signal der Phosphanid-Gruppen, die an ein Indiumatom mit direktem Kontakt zur N-H-Einheit gebunden sind. (Meßparameter für (a) und (b): Lösemittel: Toluol, 30°C, 109.34 MHz).

Die $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte der Tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid-Substituenten von **40** und **41** liegen mit -81.3 bzw. -145.5 in einer Größenordnung, in der auch andere Indium-phosphandiide zu finden sind.^[169] Bei **40** ist für die Phosphandiid-Gruppen ein breites Multiplett erkennbar, dessen $^2J(\text{P,P})$ -Kopplungskonstanten nicht auflösbar sind.

Das ^{31}P -NMR-Signal zeigt hingegen für die ${}^t\text{Bu}_3\text{SiP}^{2-}$ -Einheiten des Heterocubans **41** ein Dublett von Triplets mit ${}^2J(\text{P,P})$ -Kopplungskonstanten von 11 Hz bzw. 12 Hz. Die chemischen Verschiebungen der Phosphorkerne für die Indium-phosphanid-Einheiten von **40** und **41** liegen mit Werten zwischen -230.9 und -241.5 in einem engen und für Phosphanide charakteristischen Bereich. Die Phosphanid-Liganden von **40** spalten in ein Duplett von Triplets auf. Die dem Duplett zuzuordnende ${}^1J(\text{P,H})$ -Kopplungskonstante beträgt 178 Hz und die ${}^2J(\text{P,P})$ -Kopplungskonstante des Triplets liegt bei 13 Hz. Beide Werte liegen somit in einem erwarteten Bereich. Für **41** lassen sich zwei magnetisch nicht äquivalente Phosphanid-Substituenten bei $\delta(^{31}\text{P}) = -239.2$ und -230.9 beobachten. Ersteres weist ebenfalls das Aufspaltungsmuster eines Dubletts von Triplets auf und ist den Phosphanid-Gruppen zuzuordnen, die an ein Indiumatom mit direktem Kontakt zur N-H-Einheit gebunden sind. Letzteres Signal, das als ein Duplett von Quartetts aufspaltet, gehört dem ${}^t\text{Bu}_3\text{SiP(H)In}^{2+}$ -Fragment an, das nur an Phosphoratom koordiniert ist. Für die ${}^1J(\text{P,H})$ - und ${}^2J(\text{P,P})$ -Kopplungskonstanten beider Signale findet man Werte von 176 Hz bzw. 187 Hz sowie 12 Hz und 11 Hz, die jeweils in der erwarteten Größenordnung liegen.

6.4. Molekülstrukturen von Diindium-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **40** und Tetraindium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tris[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid]-imid **41**

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von Diindium-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **40** und Tetraindium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tris[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid]-imid **41** erhielten wir jeweils durch Lagern der Reaktionslösungen für mehrere Tage bei -25°C . Die Molekülstrukturen und die Numerierungsschemata von **40** und **41** sind in Abbildung II-39 bzw. Abbildung II-40 dargestellt. Die durch eine dreizählige Rotationsachse erzeugten Atome von **41** sind mit einem bzw. zwei Apostrophen gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **40** und **41** finden sich in Tabelle II-34 bzw. Tabelle II-35. Verbindung **40** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pcnn$, **41** in der trigonalen Raumgruppe $R3c$. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung sind in Kapitel III.3.22 (**40**) bzw. III.3.23 (**41**) zusammengestellt.

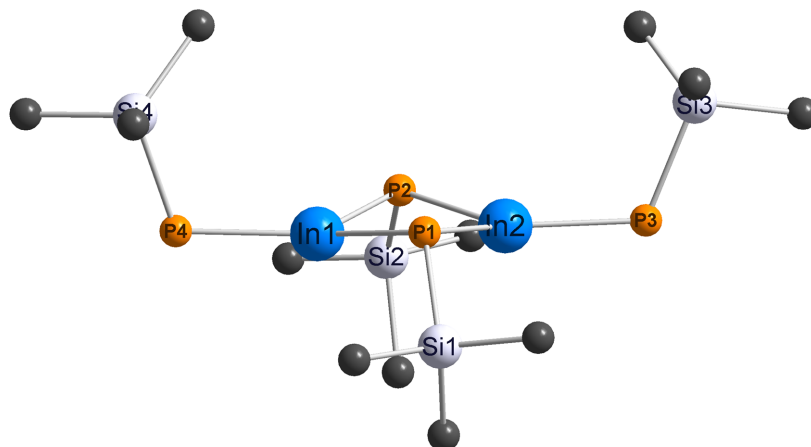


Abbildung II-39: Molekülstruktur und Numerierungsschema von Diindium-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **40**. Der besseren Übersicht wegen wurde auf die Wiedergabe der Methylgruppen der *tert*-Butylreste und der Wasserstoffatome verzichtet.

Die Ortskoordinaten und die isotropen Auslenkungsparameter der Schweratome von **40** sind der Tabelle III-12, von **41** der Tabelle III-13 zu entnehmen. Während die am Phosphoratom gebundenen Wasserstoffatome von **41** nicht gefunden werden konnten, wurden alle anderen Wasserstoffatome unter Vorgabe idealer Geometrie am jeweiligen Kohlenstoffatom bzw. Stickstoffatom mitgeführt. Bei **40** wurde ein Kristall geringer Qualität vermessen, so daß der Datensatz nur von sehr geringer Intensität war. Aufgrund von starken Fehlordnungen der P1Si1^{*t*}Bu₃- und P2Si2^{*t*}Bu₃-Fragmente verzichten wir auf eine Diskussion von deren Bindungslängen und –winkel. Die Wasserstoffatome von **40** wurden nicht verfeinert. Die Qualität der Messung reichte aber aus, um das Vorliegen des In₂P₂-Cyclus aufgebaut aus Indium(III)-phosphanid- und Tri(*tert*-butyl)silyl-phosphandiid-Einheiten eindeutig zu bestätigen. Bei **41** gelang für alle Schweratome eine anisotrope Verfeinerung, jedoch ist das P1-Atom in drei Lagen fehlgeordnet. Da die korrespondierenden Silicium- und Indiumatome der gewinkelten In-P-Si-Einheit auf einer dreizähligen Rotationsachse liegen, ist der jeweilige Besetzungsfaktor für das Phosphoratom P1 0.3333 je Lage.

Das zentrale Strukturelement des dimeren Indium-phosphanids/-phosphandiids **40** ist ein leicht gewinkelter In₂P₂-Cyclus. Während die Indiumatome fast trigonal planar von drei Phosphoratomen umgeben sind, weisen die P-Atome der Phosphandiid-Einheiten eine trigonal pyramidale Koordinationssphäre auf. Der In1⋯In2-Abstand beträgt 330.3 pm.

Tabelle II-34: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Diindium-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **40**. Die Bindungslängen und –winkel der P1Si1^tBu₃- und P2Si2^tBu₃-Gruppe sind wegen der Fehlordnungen nicht aufgeführt.

	n = 2	n = 3	n = 4
In1-P(n)			247.2(2)
In2-P(n)		248.6(3)	
P(n)-Si(n)		227.0(4)	227.0(3)
In(1)···In(n)	330.30(9)		
In(1)-P(n)-Si(n)			110.4(3)
In(2)-P(n)-Si(n)		112.2(3)	

Die In-P-Bindungslängen der terminalen Phosphanid-Gruppen von **40** sind mit einem mittleren Wert von 247.9 pm deutlich kürzer als bei anderen Verbindungen, in denen die Phosphoratome ebenfalls eine terminale, eine verbrückende oder eine Position in einer Käfigverbindung einnehmen. Beispielsweise beobachtet man für Kalium-tetrakis(triisopropylsilylphosphanyl)indat^[175] oder für Lithium-tetrakis(diphenylphosphanyl)indat^[174] In-P-Abstände um 257 pm sowie für dimeres [Me(Me₃CCH₂)InP(SiMe₃)₂]₂^[167e] oder [^tBu₂In(PHSiMe₃)]₂^[165] mittlere In-P-Bindungslängen von 263 pm bzw. 266 pm. Die In-P-Bindungen in Tetrainda-tetraphospha-cuban-Käfigen liegen zwischen 258.2 und 262.3 pm,^[169c] 258.2 und 260.3 pm^[169a] bzw. 256.9 und 263.2 pm.^[169b] Mit Werten von 227 pm findet man für die Phosphanid-Fragmente von **40** sehr lange P(n)-Si(n)-Bindungen. Die In-P(n)-Si(n)-Bindungswinkel dieser Einheiten sind aufgrund der nur geringen sterischen Belastung in dieser Verbindung durch sperrige Substituenten mit durchschnittlich 111° sehr klein.

Das Grundgerüst von Verbindung **41** läßt sich beschreiben als ein etwas verzerrtes In₄P₃N-Heterocuban, aufgebaut aus vier [P(H)Si^tBu₃In]²⁺-, drei [PSi^tBu₃]²⁻-Fragmenten und einer [NH]²⁻-Einheit. Sowohl die Indium- und die Phosphoratome der Phosphandiid-Gruppen als auch das Stickstoffatom zeigen eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre. Während das In1-Atom von vier Phosphoratomen umgeben ist, sind alle anderen Indiumatome von drei Phosphoratomen und einem Stickstoffatom koordiniert. Die In-P-Bindungslängen innerhalb der Heterocubaneinheit variieren zwischen 258.3 und 264.8 pm und gleichen damit den Werten anderer Indium-phosphandiid-Derivate (vgl. oben).

Die fehlende Ringspannung verbunden mit einer Koordinationszahl von nur drei an den terminalen Phosphoratomen führt für die Phosphanid-Substituenten mit 251.7 bzw. 250.2 pm zu deutlich kürzeren In-P-Abständen. Sie liegen jedoch in einer ähnlichen Größenordnung wie wir sie auch für die terminalen Phosphanid-Gruppen in **40** gefunden haben. Die In-N-Bindungslänge liegt mit 216.3 pm in einem erwarteten Bereich. Die gefundenen Werte für die P(n)-Si(n)-Abstände sind unabhängig davon, ob es sich bei dem Phosphor-Liganden um ein Mono- oder Dianion handelt, und liegen bei durchschnittlich 227.3 pm.

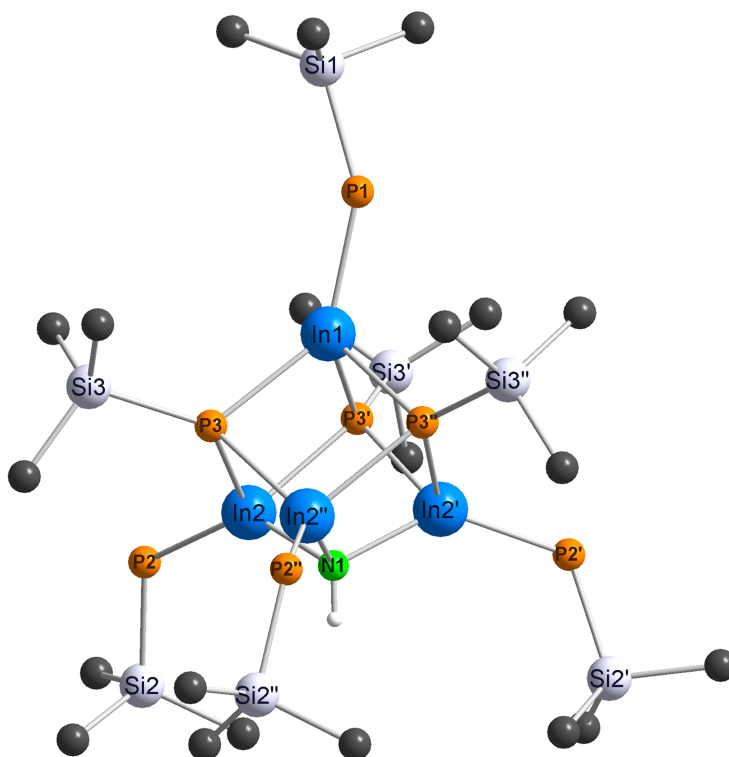


Abbildung II-40: Molekülstruktur und Numerierungsschema von Tetraindium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tris[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid]-imid **41**. Der besseren Übersicht wegen wurde auf die Wiedergabe der Methylgruppen der *tert*-Butylreste und der an die Phosphoratome gebundenen Wasserstoffatome verzichtet. Die durch die dreizählige Rotationsachse erzeugten Atome sind mit einem bzw. zwei Apostrophen gekennzeichnet.

Der In1-P1-Si1-Bindungswinkel von **41** ist mit 151.8° im Vergleich zu allen anderen In-P-Si-Winkeln deutlich aufgeweitet. Grund hierfür ist die erhöhte sterische Spannung für die am In1-Atom gebundene Phosphanid-Einheit aufgrund von drei benachbarten Tri(*tert*-butyl)silyl-Gruppen anstelle von nur zwei benachbarten sperrigen Substituenten bei den anderen Phosphanid-Liganden.

Tabelle II-35: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Tetraindium-tetrakis[tri(tert-butyl)silylphosphanid]-tris[tri(tert-butyl)silylphosphandiid]-imid **41**. Die durch die dreizählige Rotationsachse erzeugten Atome sind mit einem bzw. zwei Apostrophen gekennzeichnet.

	n = 1	n = 2	n = 3
In1-P(n)	251.7(4)		264.8(3)
In2-P(n)		250.2(3)	259.9(3)
In2'-P(n)			258.3(3)
In(n)-N1		216.3(2)	
P(n)-Si(n)	228.6(4)	226.3(4)	227.8(4)
In1-P(n)-Si(n)	151.8(4)		125.64(6)
In2-P(n)-Si(n)		122.56(7)	125.87(6)
In2'-P(n)-Si(n)			131.73(6)

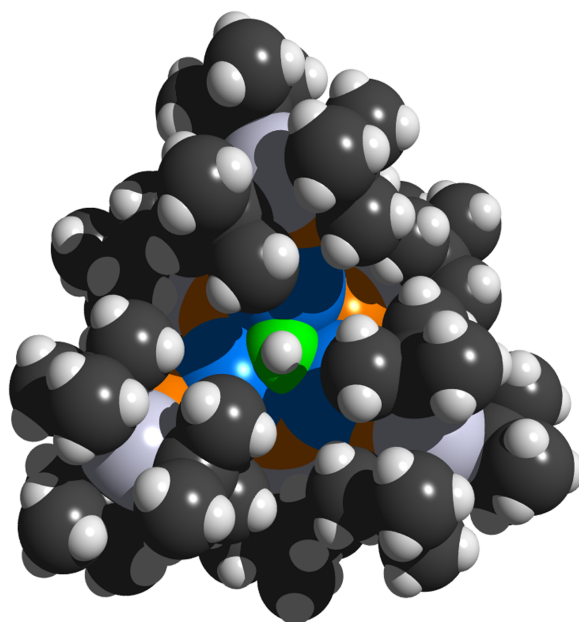


Abbildung II-41: Raumerfüllungsmodell von Tetraindium-tetrakis[tri(tert-butyl)silylphosphanid]-tris[tri(tert-butyl)silylphosphandiid]-imid **41**. Aufsicht auf das $[\text{NH}]^{2-}$ -Fragment.

In Abbildung II-41 ist das Raumerfüllungsmodell von **41** mit Aufsicht auf das $[\text{NH}]^{2-}$ -Fragment dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, daß ein formaler Ersatz der $[\text{NH}]^{2-}$ -Einheit durch eine $[\text{PSi}^t\text{Bu}_3]^{2-}$ -Gruppe aus sterischen Gründen unmöglich erscheint. Aus diesem Grund ist die Dimerisierung von **40** zu einem homoleptischen tri(*tert*-butyl)silylsubstituierten $(\text{InPH})_4\text{P}_4$ -Heterocuban verhindert und erklärt sowohl die von uns beschriebene Stabilisierung und Isolierung des Dimers $[\text{Bu}_3\text{SiP}(\text{H})\text{InPSi}^t\text{Bu}_3]_2$ **40** als auch die des ungewöhnlichen Polyeders **41** vom Typ $\text{In}_4\text{P}_3\text{N}$.

III. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter einer Atmosphäre von Argon (Fa. Linde AG, Reinheitsgrad 4.8) an einer Vakuumapparatur vorgenommen. Die Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, in Schlenk-Rohren oder –Kolben^[177] unter Argon durchgeführt. Angesetzte NMR-Rohre wurden unter Vakuum abgeschmolzen. Das Trocknen der Lösemittel erfolgte nach den üblichen Verfahren^[178,179] mit anschließender Destillation und Sättigung mit Argon. Die deuterierten Lösemittel wurden entgast und ebenfalls mit Argon gesättigt. Alle verwendeten Reagenzien wurden trocken unter Argon gelagert. Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.

Für die Aufnahme der Kernresonanzspektren standen die Geräte GSX 270 und EX 400 der Firma Jeol zur Verfügung. Als Standardsubstanzen für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren dienten die jeweils verwendeten deuterierten Lösemittel, bezogen auf Tetramethylsilan. Bei den ^{31}P -NMR-Spektren wurde 85%ige Phosphorsäure, für die ^{29}Si -NMR-Spektren Tetramethylsilan, für die ^7Li -NMR-Spektren Lithiumchlorid in Aceton und für die ^{119}Sn -NMR-Spektren Tetramethylstannan als externer Standard verwendet. Wenn nichts anderes angegeben wurde, erfolgten die Messungen bei Zimmertemperatur. Die chemischen Verschiebungen (δ) sind in ppm angegeben, positive δ -Werte stehen für Tieffeldverschiebungen. Zur Angabe der Multiplizität der Signale werden folgende Abkürzungen verwendet: Singulett *s*, Dublett *d*, Triplett *t*, Quartett *q*, Multiplett *m*, breites Signal *b*. Die Kopplungskonstanten (*J*) sind in Hz angegeben, ihre Vorzeichen wurden nicht bestimmt.

Die Aufzeichnung und Bearbeitung der Schwingungsspektren erfolgte an den Fourier-Transform-Infrarotspektrometern Perkin Elmer 841 und Nicolet 520 FT-IR. Feststoffe wurden als Nujol-Verreibung, Flüssigkeiten in Reinsubstanz zwischen CsBr-Presslingen vermessen. Die vom Nujol überlagerten Banden werden nicht aufgeführt. Zur Abschätzung der Intensitäten in den IR-Spektren dienten folgende Abkürzungen: sehr schwach *vw*, schwach *w*, mittel *m*, stark *s*, sehr stark *vs*, Schulter *sh*.

Die Elementaranalysen wurden an einem Analyser Elementar Vario EL der Firma Perkin Elmer und an dem Metrohm Titroprocessor 686 durchgeführt. Da bei den Elementaranalysen meist V_2O_5 als Katalysator zugesetzt wurde, treten wegen Carbid- und Carbonatbildung sowie Ligandenverlust meist zu kleine Kohlenstoffwerte auf.

Für die Bestimmung der Schmelzpunkte wurden die Verbindungen unter Argon in Glaskapillaren eingeschmolzen und mit einer Apparatur der Firma Büchi (Meltig Point B 540) gemessen.

1. Ausgangsverbindungen

1.1. Handelspräparate

Arsan, Barium, Benzonitril, *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan), *tert*-Butyllithium (1.6 M in Pentan), Brom, Calcium, Dibutylmagnesium (1 M in Heptan), Indiumtrichlorid, Kaliumfluorid, Kaliumhydrogendifluorid, Lithium-bis(trimethylsilyl)amid, Natrium, Natrium-bis(trimethylsilyl)amid, Phenylacetylen, Phenylisocyanat, Phosphan, weißer Phosphor, Strontium, Trichlorsilan, Trichlorphenylsilan, Trifluoressigsäure, Trifluormethansulfonsäure, Zinn(II)chlorid.

1.2. Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen

Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen wurde entsprechend der Literaturvorschrift von *Lappert* und Mitarbeitern^[149] durch Umsetzung von zwei Äquivalenten Lithium-bis(trimethylsilyl)amid und Zinn(II)-chlorid in Tetrahydrofuran hergestellt.

1.3. Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amide]

Die Transmetallierung von Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen^[149] mit Calcium, Strontium und Barium führte nach mehrtägigem Rühren bei Zimmertemperatur in Tetrahydrofuran nach der Literaturvorschrift von *Westerhausen* und Mitarbeitern^[88] in 60-80 %igen Ausbeuten zu den entsprechenden Bis(tetrahydrofuran-*O*)erdalkalimetall-bis[bis(trimethyl-silyl)amiden].

1.4. Tri(*tert*-butyl)silan

Durch Umsetzung von Trichlorsilan mit zwei Äquivalenten *tert*-Butyllithium ließ sich gemäß einer Literaturvorschrift von *Wiberg* und Mitarbeitern^[4] Di(*tert*-butyl)chlorsilan herstellen. Nach Fluoridierung mit Kaliumhydrogendifluorid und Kaliumfluorid im Verhältnis 2:1 und erneuter Umsetzung mit einem Äquivalent *tert*-Butyllithium konnte Tri(*tert*-butyl)silan in guten Ausbeuten isoliert werden.

1.5. Trifluormethansulfonsäure-tri(*tert*-butyl)silylester

Trifluormethansulfonsäure-tri(*tert*-butyl)silylester wurde nach einer Literaturvorschrift von *Wiberg* und Mitarbeitern^[40] durch Umsetzung von Tri(*tert*-butyl)silan mit Trifluormethansulfonsäure in Pentan dargestellt.

1.6. Tri(*tert*-butyl)silylphosphan

(Dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-phosphanid, hergestellt durch Lithiierung^[180] von PH₃, wurde nach einer Literaturvorschrift von *Wiberg* und Mitarbeitern^[40] in Tetrahydrofuran mit Trifluormethansulfonsäure-tri(*tert*-butyl)silylester umgesetzt. Nach dem Entfernen des Lösemittels und anschließender Aufnahme des Rückstands in Pentan konnte Tri(*tert*-butyl)silylphosphan in guten Ausbeuten isoliert werden. Durch Umsetzung des als Nebenprodukt erhaltenen Lithium-tri(*tert*-butyl)silylphosphanids mit Methanol konnte die Ausbeute des Tri(*tert*-butyl)silylphosphans deutlich erhöht werden.

1.7. Di(*tert*-butyl)phenylsilan

Ausgehend von Trichlorphenylsilan und *tert*-Butyllithium wurde Di(*tert*-butyl)phenylsilan entsprechend der Arbeitsvorschrift von *Wiberg* und Mitarbeitern^[51] nach 18-stündigem Erhitzen unter Rückfluß in Heptan erhalten.

1.8. Di(*tert*-butyl)phenylsilylnatrium · n THF

Di(*tert*-butyl)phenylsilylbromid, hergestellt durch Bromierung von Di(*tert*-butyl)phenylsilan, wurde nach einer Arbeitsvorschrift von *Wiberg* und Mitarbeitern^[51] durch Umsetzung mit Natrium in Tetrahydrofuran in Di(*tert*-butyl)phenylsilylnatrium · n THF übergeführt.

1.9. (Dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-arsanid

(Dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-arsanid konnte gemäß der Literaturvorschrift von *Becker* und Mitarbeitern^[58c] durch Lithiierung von AsH₃ in Dimethoxyethan dargestellt werden.

1.10. Indium-tris[bis(trimethylsilyl)amid]

Die Isolierung von Indium-tris[bis(trimethylsilyl)amid] gelang entsprechend der Literaturvorschrift von *Wannagat* und Mitarbeitern^[176] durch Umsetzung von Indiumtrichlorid und Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in Diethylether.

2. Darstellung der Verbindungen

2.1. Synthese des Di(*tert*-butyl)phenylsilylphosphans

2.1.1. Octakis(tetrahydrofuran-*O*)-*trans-trans-trans*-1,2,3,4-tetrakis[natrium-di(*tert*-butyl)phenylsilylphosphanidyl]-cyclotetraphosphan **1**

Zu einer strohgelben, auf -78°C gekühlten Lösung von 0.90 g (7.3 mmol) weißem Phosphor in 70 ml Tetrahydrofuran wurden 14.7 mmol Di(*tert*-butyl)phenylsilylnatrium \cdot *n* THF in 30 ml Tetrahydrofuran getropft. Das rasch eine tiefrote Farbe annehmende Reaktionsgemisch wurde 3 h bei -78°C belassen, bevor man es langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Laut NMR-spektroskopischen Untersuchungen haben sich der weiße Phosphor und Di(*tert*-butyl)phenylsilylnatrium \cdot *n* THF in Octakis(tetrahydrofuran-*O*)-*trans-trans-trans*-1,2,3,4-tetrakis[natrium-di(*tert*-butyl)phenylsilylphosphanidyl]-cyclotetraphosphan **1** umgewandelt. Nach dem Abdestillieren aller im Vakuum bei Raumtemperatur flüchtigen Bestandteile verbleibt ein tiefrotes Pulver. Ausbeute: 5.92 g (3.3 mmol) 90%. Zers. $>138^{\circ}\text{C}$. – Elementaranalyse (ber. für **1**, $\text{Na}_4\text{O}_8\text{P}_8\text{Si}_4\text{C}_{88}\text{H}_{156}$, $1794.29\text{ g mol}^{-1}$): C 57.59 (58.91), H 8.75 (8.76).

^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ 1.38 (THF), 1.48 (Si^tBu_2), 3.52 (THF), 7.36 (o/m-Ph), 8.35 (p-Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ 23.13 (SiC), 25.38 (THF), 31.62 (SiCMe_3), 67.84 (THF), 126.61 (m-Ph), 127.25 (p-Ph), 137.61 (i-Ph), 137.83 (o-Ph). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ 21.3 (m, P-1, P-2, P-3, P-4), -185.6 (m, P-5, P-6, P-7, P-8). – IR (CsBr, Nujol, $[\text{cm}^{-1}]$): ν = 2180 w, 2099 s, 1965 m, 1950 m, 1895 m, 1879 m, 1814 m, 1652 w, 1588 w, 1567 w, 1486 m, 1474 s, 1441 m, 1426 s, 1389 s, 1364 s, 1320 w, 1303 w, 1261 s, 1194 m, 1182 m, 1098 vs, 1059 vs, 1051 vs, 1013 vs, 936 m, 915 w, 892 w, 818 vs, 803 s, 737 s, 701 s, 666 vw, 620 w, 606 w, 578 m, 510 s, 480 s, 466 m, 400 w.

2.1.2. Di(*tert*-butyl)phenylsilylphosphan **2**

Zu einer Lösung von 5.92 g (3.3 mmol) Octakis(tetrahydrofuran-*O*)-*trans-trans-trans*-1,2,3,4-tetrakis[natrium-di(*tert*-butyl)phenylsilylphosphanidyl]-cyclotetraphosphan **1** in 30 ml Tetrahydrofuran wurden bei Zimmertemperatur langsam 1.51 g (13.2 mmol) Trifluoressigsäure in 20 ml Tetrahydrofuran getropft. Der Farbton der Lösung änderte sich gegen Ende des Zutropfens von tiefrot nach zitronengelb. Nach dem Abdestillieren aller im Vakuum bei Raumtemperatur flüchtigen Bestandteile führte die Destillation des zitronengelben Rückstands bei 152°C / 1 mbar zu sehr hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Di(*tert*-butyl)phenylsilylphosphan **2** in Form eines farblosen Öls. Ausbeute: 0.20 g (0.8 mmol) 12%. Sdp. 152°C / 1 mbar. – Elementaranalyse (ber. für **2**, $\text{PSiC}_{14}\text{H}_{25}$, 252.41 g mol⁻¹): C 65.98 (66.62), H 9.74 (9.98).

¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ 1.07 (Si^tBu₂), 1.44 (d, ¹J(P,H) = 187.4 Hz, PH₂), 7.16 (m, o/p-Ph), 7.69 (m, m-Ph). – ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ 20.95 (d, ²J(C,P) = 5.2 Hz, SiC), 29.22 (d, ³J(C,P) = 2.3 Hz, SiCMe₃), 127.60 (m-Ph), 129.07 (p-Ph), 135.22 (i-Ph), 135.71 (o-Ph). – ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ 18.41 (d, ¹J(Si,P) = 29.9 Hz, Si^tBu₃). – ³¹P-NMR ([D₆]Benzol): δ -264.9 [t, ¹J(P,H) = 187.4 Hz, PH₂]. – IR (CsBr, Nujol, [cm⁻¹]): ν = 2307 s, 2098 m, 1777 m, 1646 w, 1590 w, 1488 w, 1471 vs, 1446 w, 1427 s, 1388 m, 1364 s, 1321 vw, 1305 vw, 1260 w, 1224 m, 1195 w, 1182 w, 1166 m, 1101 s, 1066 m, 1012 s, 1000 w, 936 w, 880 vw, 818 vs, 779 w, 738 s, 701 vs, 682 w, 652 w, 641 w, 621 w, 603 m, 579 m, 512 s, 478 m, 455 m, 405 vw, 393 vw, 381 vw.

2.2. Synthese des Tri(*tert*-butyl)silylarsans

2.2.1. Tri(*tert*-butyl)silylarsan **3**

Zu einer Lösung von 80.0 mmol (Dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-arsanid in 100 ml Dimethoxyethan wurden bei -50°C langsam 13.9 g (40.0 mmol) Trifluormethansulfonsäure-tri(*tert*-butyl)silylester in 25 ml Dimethoxyethan getropft. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch 5 h auf 90°C erhitzt. Der von allen im Vakuum

bei Raumtemperatur flüchtigen Bestandteilen befreite Rückstand wurde mit 100 ml Pentan gewaschen. Nach Isolierung der Pentanphase und Abkondensieren des Lösemittels erhielt man Tri(*tert*-butyl)silylarsan **3** in Form eines sehr hydrolyse- und oxidationsempfindlichen hellgelben Feststoffes. Ausbeute: 8.84 g (32.0 mmol) 80%. Smp. 207°C. – Elementaranalyse (ber. für **3**, AsSiC₁₂H₂₉, 276.37 g mol⁻¹): C 51.07 (52.15), H 10.59 (10.58).

¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ 1.10 (Si^tBu₃), 1.15 (AsH₂). – ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ 23.37 (SiC), 30.57 (SiCMe₃). – ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ 31.20 (Si^tBu₃). – IR (CsBr, Nujol, [cm⁻¹]): ν = 2292 w, 2177 w, 2100 vs, 2091 vs, 1478 vs, 1441 w, 1423 w, 1390 vs, 1366 s, 1260 w, 1189 w, 1178 w, 1096 w, 1049 w, 1013 s, 956 m, 932 m, 913 w, 816 vs, 745 w, 695 vw, 648m w, 624 s, 609 m, 587 m, 565 s, 495 vs, 450 s, 407 w, 378 w.

2.3. Tri(*tert*-butyl)silylarsanide von Lithium

2.3.1. Bis[(dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-tri(*tert*-butyl)silylarsanid] **4**

Zu einer Lösung von 0.42 g (1.5 mmol) Tri(*tert*-butyl)silylarsan **3** in 10 ml Dimethoxyethan wurden bei -78°C 1.5 mmol n-Butyllithium in Hexan (2.5 M) getropft. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur färbte sich die klare farblose Lösung hellgelb. Nach Umkristallisation aus Pentan schied sich aus der nun hellblauen Lösung Bis[(dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-tri(*tert*-butyl)silylarsanid] **4** in Form wohlausgebildeter, hellblauer Prismen ab. Ausbeute: 0.44 g (0.6 mmol) 78%. Zers. >135°C. – Elementaranalyse (ber. für **4**, As₂Li₂O₄Si₂C₃₂H₇₆, 744.85 g mol⁻¹): C 51.03 (51.60), H 10.28 (10.28).

¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ -2.83 (LiAsH), 1.42 (Si^tBu₃), 3.11 (DME), 3.25 (DME). – ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ 24.07 (SiC), 32.23 (SiCMe₃), 58.52 (DME), 71.56 (DME). – ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ 39.20 (Si^tBu₃). – ⁷Li{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ 3.88 (LiAsH). – IR (CsBr, Nujol, [cm⁻¹]): ν = 2065 vs, 1478 vs, 1444 m, 1407 vw, 1390 s, 1366 m, 1354 w, 1271 s, 1262 s, 1242 m, 1192 s, 1180 s, 1162 m, 1123 vs, 1107 vs, 1086 vs, 1046 s, 1032 s, 1014 vs, 956 w, 932 m, 869 s, 838 m, 814 vs, 644 m, 623 m, 592 s, 564 s, 539 m,

497 vs, 451 s, 410 m, 380 m, 354 w, 347 w, 343 w, 331 w, 325 w, 300 w. – Zugabe von Methanol führt zu Tri(*tert*-butyl)silylarsan **3**.

2.3.2. [(Tetrahydrofuran-*O*)lithium-tri(*tert*-butyl)silylarsanid]_n **5**

Zu einer Lösung von 0.58 g (2.1 mmol) Tri(*tert*-butyl)silylarsan **3** in 15 ml Tetrahydrofuran wurden bei –78°C 2.1 mmol *n*-Butyllithium in Hexan (2.5 M) getropft. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur färbte sich die klare farblose Lösung smaragdgrün. Nach Umkristallisation aus Benzol schied sich aus der hellgelben Lösung polymeres (Tetrahydrofuran-*O*)lithium-tri(*tert*-butyl)silylarsanid] **5** in Form von wohlausgebildeten, farblosen Prismen ab. Ausbeute: 0.53 g (1.5 mmol) 71%. Zers. >127°C. – Elementaranalyse (ber. für **5**, AsLiOSiC₁₆H₃₆, 354.40 g mol⁻¹): C 53.71 (54.22), H 9.93 (10.24).

¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ -2.48 (LiAsH), 1.39 (THF), 1.47 (Si^tBu₃), 3.66 (THF). – ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ 23.88 (SiC), 25.19 (THF), 31.95 (SiCMe₃), 68.44 (THF). – ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ 38.21 (Si^tBu₃). – ⁷Li{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ 4.87 (LiAsH). – IR (CsBr, Nujol, [cm⁻¹]): ν = 2042 s, 1495 w, 1477 s, 1444 m, 1388 m, 1381 s, 1359 m, 1354 m, 1316 w, 1293 vw, 1261 vw, 1246 vw, 1193 m, 1184 m, 1049 s, 1013 s, 973 m, 932 m, 917 m, 892 m, 817 vs, 729 s, 695 m, 673 w, 636 w, 621 m, 593 s, 563 s, 497 vs, 463 s, 454 s, 410 s, 393 s, 386 s, 348 m, 320 m, 308 m, 299 w. – Zugabe von Methanol führt zu Tri(*tert*-butyl)silylarsan **3**.

2.4. Tri(*tert*-butyl)silylphosphanide von Magnesium

2.4.1. Bis(tetrahydrofuran-*O*)magnesium-butanid-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid **6** und Bis(tetrahydrofuran-*O*)magnesium-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **7**

0.19 g (0.8 mmol) Tri(*tert*-butyl)silylphosphan wurden in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 0.8 ml (0.8 mmol) einer einmolaren Lösung von Dibutylmagnesium in Heptan versetzt. In einer quantitativen Umsetzung entstand monomeres, heteroleptisches Bis(tetrahydrofuran-*O*)-

magnesium-butanid-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid **6**, das laut NMR-spektroskopischen Untersuchungen im Gleichgewicht mit monomerem, homoleptischen Bis(tetrahydrofuran-*O*)-magnesium-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **7** und Dibutylmagnesium steht.

Physikalische Eigenschaften von **6**:

^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ -0.59 (d, $^1J(\text{P,H}) = 166$ Hz, PH), n.b. (Bu), 1.31 (THF), 1.32 (PHSi^tBu_3), 3.67 (THF). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ n.b. (Bu), 23.55 (PHSiC), 25.12 (THF), 31.24 (PHSiCMe_3), 68.74 (THF). – ^{31}P -NMR (Toluol): δ -324.4 (d, $^1J(\text{P,H}) = 166$ Hz, PHSi^tBu_3).

Physikalische Eigenschaften von **7**:

^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ -0.57 (m, PH), 1.31 (THF), 1.33 (PHSi^tBu_3), 3.67 (THF). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ 23.57 (PHSiC), 25.12 (THF), 31.28 (PHSiCMe_3), 68.74 (THF). – ^{31}P -NMR (Toluol): δ -323.5 (m, PHSi^tBu_3).

2.4.2. Tetramagnesium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **18**

Eine Lösung von 0.35 g (1.5 mmol) Tri(*tert*-butyl)silylphosphan in 15 ml Toluol wurde mit 1.0 ml (1.0 mmol) einer 1 M n-Heptan-Lösung von Dibutylmagnesium versetzt. Nach 5 minütigem Rühren bei Zimmertemperatur bildete sich eine farblose Trübung, nach weiterem 2 stündigen Rühren erhielt man eine klare, gelbe Lösung, aus der sich nach mehreren Tagen Tetramagnesium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **18** in Form wohlausgebildeter, hydrolyse- und oxidationsempfindlicher farbloser Prismen abschied. Ausbeute: 0.12 g (0.08 mmol) 31%. Zers. $>324^\circ\text{C}$. – Elementaranalyse (ber. für **18**, $\text{Mg}_4\text{P}_6\text{Si}_6\text{C}_{72}\text{H}_{166}$, $1483.64 \text{ g mol}^{-1}$): C 56.34 (58.29), H 11.22 (11.28).

^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ n.b. (PH), 1.30 (PHSi^tBu_3), 1.50 (PSi^tBu_3). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ n.b. (PHSiC), n.b. (PSiC), 31.38 (PHSiCMe_3), 33.48 (PSiCMe_3). – ^{31}P -NMR (Toluol): δ -256.0 (bm, PSi^tBu_3), -262.9 (mt, $^1J(\text{P,H}) = 220$ Hz, $^2J(\text{P,P}) = 70$ Hz, PHSi^tBu_3). – IR (CsBr, Nujol, $[\text{cm}^{-1}]$): $\nu = 2345$ vw, 2177 vw, 1478 s, 1443 m, 1398 m, 1388 s, 1365 m, 1359 m, 1260 w, 1180 m, 1098 w, 1064 w, 1013 s, 933 m, 884 w, 816 vs, 727 w, 691 w, 649 w, 604 s, 564 s, 506 vs, 499 vs, 458 m, 421 m, 398 m, 363 m, 348 m, 330 w.

2.4.3. Tetrakis[(tetrahydrofuran-*O*)magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **28**

Eine Lösung von 46 mg (0.20 mmol) Tri(*tert*-butyl)silylphosphan in 0.5 ml Toluol wurde mit 0.20 ml (0.20 mmol) einer 1 M Heptan-Lösung von Dibutylmagnesium und 0.016 ml (0.20 mmol) THF versetzt. Nach Erhitzen in einer unter Vakuum abgeschmolzenen Glasampulle (120°C, 15h) bildete sich eine klare, gelbe Lösung. Bei Zimmertemperatur kristallisierte Tetrakis[(tetrahydrofuran-*O*)magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **28** in Form wohlausgebildeter, hydrolyse- und oxidationsempfindlicher gelber Prismen. Ausbeute: 0.11 g (0.08 mmol) 45%. Zers. >300°C. – Elementaranalyse (ber. für THF-freies **28**, $\text{Mg}_4\text{P}_4\text{Si}_4\text{C}_{48}\text{H}_{108}$, 1018.84 g mol⁻¹): C 56.57 (56.59), H 10.87 (10.68).

¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ 1.43 (THF), 1.45 (Si^{*t*}Bu₃), 4.13 (THF). – ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ 24.41 (THF), 24.67 (PSiC), 32.55 (PSiCMe₃), 70.53 (THF). – ³¹P{¹H}-NMR (Toluol): δ -305.9 (PSi^{*t*}Bu₃). – IR (CsBr, Nujol, [cm⁻¹]): ν = 1498 w, 1479 s, 1444 w, 1393 w, 1381 m, 1368 w, 1352 w, 1262 m, 1181 w, 1097 s, 1077 s, 1024 vs, 1014 vs, 934 w, 912 w, 892 m, 875 m, 817 vs, 729 w, 697 w, 674 w, 661 w, 631 w, 614 w, 594 m, 563 s, 511 vs, 462 m, 430 w, 403 m, 357 w, 320 m.

2.4.4. Hexakis[magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **26**

Zu einer Lösung von 0.56 g (2.4 mmol) Tri(*tert*-butyl)silylphosphan in 20 ml Toluol wurden langsam 2.4 ml (2.4 mmol) einer 1 M Heptan-Lösung von Dibutylmagnesium getropft. Die klare Lösung färbte sich innerhalb von zwei Stunden gelb. Nach mehreren Tagen schied sich aus der bei Zimmertemperatur aufbewahrten Lösung hydrolyse- und oxidationsempfindliches Hexakis[magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **26** in Form gelber Quader ab. Durch Umkristallisation aus Benzol konnte **26** als Benzol-Solvat isoliert werden. Ausbeute: 0.24 g (0.16 mmol) 39%. Zers. >400°C. – Elementaranalyse (ber. für $\text{Mg}_6\text{P}_6\text{Si}_6\text{C}_{72}\text{H}_{162}$, 1528.26 g mol⁻¹): C 55.90 (56.59), H 10.68 (10.68).

¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ 1.36 (Si^{*t*}Bu₃). – ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ 24.06 (PSiC), 32.34 (PSiCMe₃). – ³¹P{¹H}-NMR (Toluol): δ -293.8 (PSi^{*t*}Bu₃). – IR (CsBr, Nujol, [cm⁻¹]):

$\nu = 1262$ vw, 1179 vw, 1097 w, 1064 w, 1030 w, 1012 m, 932 w, 816 s, 759 vw, 727 w, 693 w, 647 vw, 627 w, 600 m, 565 s, 511 vs, 463 m, 458 m, 430 w, 410 w, 371 w, 329 vw, 302 vw.

2.5. Reaktivität von Hexakis[magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **26**

2.5.1. Tetrakis(benzonitril-*N*)hexakis[magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **31** und 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazin **32**

Eine Lösung von 0.15 g (0.1 mmol) Hexakis[magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **26** in 3 ml Toluol wurde mit 0.10 g (1.0 mmol) Benzonitril versetzt und 6 h auf 120 °C erhitzt; es entstand eine tiefrote Lösung. Nach mehreren Stunden schied sich aus der bei Zimmertemperatur aufbewahrten Lösung sowohl Tetrakis(benzonitril-*N*)hexakis[magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **31** in Form tiefroter Prismen als auch literaturbekanntes 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazin **32** in Form farbloser Nadeln ab. Laut NMR-spektroskopischen Untersuchungen erfolgte diese Reaktion in einer quantitativen Umsetzung. Zers. von **31** >326°C. – Elementaranalyse (ber. für **31**, $\text{Mg}_6\text{N}_4\text{P}_6\text{Si}_6\text{C}_{100}\text{H}_{182}$, 1940.76 g mol⁻¹): C 61.89 (61.89), H 9.41 (9.45), N 2.52 (2.89).

Physikalische Eigenschaften von **31**:

¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ 1.63 (Si^tBu₃), 6.45 (m, m-Ph), 6.60 (m, p-Ph), 6.75 (m, o-Ph). – ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ 24.77 (PSiC), 33.14 (PSiCMe₃), 112.48 (i-Ph), 118.48 (CN), 129.02 (m-Ph), 131.74 (o-Ph), 132.18 (p-Ph). – ³¹P{¹H}-NMR (Toluol): δ -319.2 (PSi^tBu₃). – IR (CsBr, Nujol, [cm⁻¹]): $\nu = 2265$ m, 2082 w, 1623 w, 1598 m, 1575 w, 1522 m, 1503 w, 1489 m, 1479 s, 1448 m, 1389 s, 1367 m, 1331 w, 1292 vw, 1261 s, 1224 m, 1199 w, 1178 m, 1095 s, 1070 m, 1026 s, 1070 m, 1026 s, 1014 s, 933 m, 885 vw, 816 vs, 803 s, 756 s, 729 vw, 700 m, 684 m, 646 vw, 599 m, 566 m, 555 m, 510 s, 460 m, 403 w, 688 w, 377 w, 358 vw, 324 vw, 299 vw, 286 vw.

2.5.2. Tetrakis(phenylisocyanat-*O*)hexakis[magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **33** und 1,3,5-Triphenyl-1,3,5-triazinan-2,4,6-trion **34**

Eine Lösung von 0.15 g (0.1 mmol) Hexakis[magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **26** in 3 ml Toluol wurde mit 0.12 g (1.0 mmol) Phenylisocyanat versetzt und 6 h auf 120 °C erhitzt; es entstand eine gelbe Lösung. Laut NMR-spektroskopischen Untersuchungen entstand in einer quantitativen Umsetzung Tetrakis(phenylisocyanat-*O*)hexakis[magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **33** neben literaturbekanntem 1,3,5-Triphenyl-1,3,5-triazinan-2,4,6-trion **34**, das sich nach mehreren Tagen aus der bei Zimmertemperatur aufbewahrten Lösung in Form farbloser Nadeln abschied.

Physikalische Eigenschaften von **33**:

^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ 1.48 (Si^tBu_3), 6.59 (m, m-Ph), 6.83 (m, p-Ph), 7.10 (m, o-Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ 24.07 (PSiC), 31.70 (PSiCMe₃), 116.16 (NCO), 124.48 (o-Ph), 125.32 (p-Ph), 129.20 (m-Ph), 133.46 (i-Ph). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol): δ -360.6 (PSi $^t\text{Bu}_3$).

2.5.3. Bis(phenylethynyl)magnesium **35**

Eine Lösung von 0.15 g (0.1 mmol) Hexakis[magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **26** in 3 ml Toluol wurde mit 0.12 g (1.2 mmol) Phenylacetylen versetzt, es bildete sich nach kurzer Zeit eine farblose Trübung. Laut IR- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen entstand neben Tri(*tert*-butyl)silylphosphan literaturbekanntes Bis(phenylethynyl)magnesium **35**, das sich in Form eines farblosen Feststoffes abschied. Ausbeute von **35**: 0.12 g (0.5 mmol) 90%.

Physikalische Eigenschaften von **35**:

^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ 6.95 (m, m/p-Ph), 7.41 (m, o-Ph) – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ 77.61 (CC), 83.66 (CC), 122.52 (i-Ph), 128.27 (p-Ph), 128.56 (m-Ph), 132.12 (o-Ph). – IR (CsBr, Nujol, $[\text{cm}^{-1}]$): ν = 2302 m, 2245 w, 2158 w, 2115 w, 2061 s, 1967 w, 1947 w, 1677 vw, 1596 w, 1573 vw, 1486 s, 1479 m, 1443 m, 1390 m, 1366 m, 1261 m, 1198 w,

1178 vw, 1156 vw, 1097 m, 1069 s, 1026 s, 1015 m, 932 vw, 915 w, 833 w, 816 s, 804 m, 773 m, 755 vs, 690 vs, 648 w, 610 w, 595 w, 570 w, 549 m, 527 s, 474 vw, 450 w, 423 m, 405 m, 354 m, 317 w.

2.6. Tri(*tert*-butyl)silylarsanide von Magnesium

2.6.1. Tetrakis[(tetrahydrofuran-*O*)magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **29**

Eine Lösung von 0.55 g (2.0 mmol) Tri(*tert*-butyl)silylarsan **3** in 10 ml Toluol wurde mit 2.0 ml (2.0 mmol) einer 1 M Heptan-Lösung von Dibutylmagnesium und 0.16 ml (2.0 mmol) THF versetzt und 6 Stunden auf 80°C erhitzt; es bildete sich eine klare, gelbe Lösung. Nach Einengen der Lösung bei Zimmertemperatur im Vakuum kristallisierte beim Kühlen auf 0 °C nach mehreren Tagen Tetrakis[(tetrahydrofuran-*O*)magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **29** in Form wohlausgebildeter, hydrolyse- und oxidationsempfindlicher gelber Prismen. Ausbeute: 0.26 g (0.18 mmol) 35%. Zers. >220°C. – Elementaranalyse (ber. für $\text{Mg}_4\text{O}_2\text{P}_4\text{Si}_4\text{C}_{56}\text{H}_{124}$, 1338.85 g mol⁻¹): C 49.19 (50.24), H 9.37 (9.34).

¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ 1.43 (THF), 1.44 (Si^{*t*}Bu₃), 3.80 (THF). – ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ 24.65 (AsSiC), 25.16 (THF), 32.50 (AsSiCMe₃), 68.84 (THF). – ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ 40.52 (AsSi^{*t*}Bu₃). – IR (CsBr, Nujol, [cm⁻¹]): ν = 1478 vs, 1443 w, 1390 m, 1381 m, 1368 w, 1352 m, 1318 vw, 1296 vw, 1263 vw, 1246 vw, 1226 vw, 1181 w, 1133 vw, 1098 w, 1073 w, 1024 s, 1013 s, 956 vw, 933 m, 913 w, 874 m, 816 vs, 731 vw, 676 w, 648 w, 622 m, 595 s, 559 s, 481 vs, 459 m, 422 m, 375 m, 287 s, 259 w.

2.6.2. Hexakis[magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **27**

Eine Lösung von 84 mg (0.3 mmol) Tri(*tert*-butyl)silylarsan **3** in 0.5 ml Toluol wurde mit 0.3 ml (0.3 mmol) einer 1 M Heptan-Lösung von Dibutylmagnesium versetzt. Nach dem Erhitzen in einer unter Vakuum abgeschmolzenen Glasampulle (120°C, 12h) bildete sich eine klare, gelbe Lösung. Nach mehreren Tagen schied sich aus der bei 5°C aufbewahrten Lösung

hydrolyse- und oxidationsempfindliches Hexakis[magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **27** in Form gelber Quader ab. Ausbeute: 18 mg (0.01 mmol) 20%. Zers. $>238^\circ\text{C}$. – Elementaranalyse (ber. für $\text{Mg}_6\text{As}_6\text{Si}_6\text{C}_{72}\text{H}_{162}$, $1791.95\text{ g mol}^{-1}$): C 45.94 (48.26), H 9.11 (9.11).

^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ 1.41 (Si^tBu_3). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ 24.30 (AsSiC), 32.44 (AsSiCMe₃). – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol): δ 44.98 (Si^tBu_3). – IR (CsBr, Nujol, $[\text{cm}^{-1}]$): ν = 1478 vs, 1444 w, 1389 s, 1366 m, 1261 w, 1182 vw, 1163 w, 1130 m, 1101 m, 1079 w, 1039 m, 1013 s, 1003 m, 957 vw, 932 m, 923 w, 817 vs, 803 s, 672 w, 604 s, 584 s, 561 s, 488 vs, 458 s, 378 w.

2.7. Tri(*tert*-butyl)silylphosphanide von Calcium

2.7.1. Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)bis[calcium-bis(trimethylsilyl)-amid-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **8**

Zu einer Lösung von 1.26 g (2.5 mmol) Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)-amid] in 20 ml Toluol tropfte man 0.58 g (2.5 mmol) in 5 ml Toluol aufgenommenes Tri(*tert*-butyl)silylphosphan. Es bildete sich eine orangefarbene Lösung. Nach dem Abtrennen schwerlöslicher Bestandteile und Abdestillieren aller im Vakuum bei Zimmertemperatur flüchtigen Bestandteile blieb als farbloser Feststoff Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)bis[calcium-bis(trimethylsilyl)amid-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **8** zurück. Ausbeute: 1.04 g (0.9 mmol) 72%. Zers. $>235^\circ\text{C}$. – Elementaranalyse (ber. für THF-freies **8**, $\text{Ca}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}_6\text{C}_{36}\text{H}_{92}$, 836.76 g mol^{-1}): C 48.70 (50.06), H 10.74 (10.74).

^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): zwei magnetisch nicht äquivalente PH-Signale sind erkennbar, δ -1.04 (m, PH), -0.61 (m, PH), 0.37 (SiMe₃), 1.29 (PHSi^tBu₃), 1.38 (THF), 3.79 (THF). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ 5.99 (SiMe₃), 23.64 (PHSiC), 24.80 (THF), 31.67 (PHSiCMe₃), 69.60 (THF). – ^{31}P -NMR (Toluol): zwei magnetisch nicht äquivalente Phosphanid-Liganden im Verhältnis 4:1 sind erkennbar, δ -278.0 (m, $^1J(\text{P,H}) = 160\text{ Hz}$, $^2J(\text{P,P}) = \pm 106\text{ Hz}$,

$^3J(\text{P,H}) = -1 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 0 \text{ Hz}$, PHSi^tBu_3), -282.7 (m) , $^1J(\text{P,H}) = 163 \text{ Hz}$, $^2J(\text{P,P}) = \pm 115 \text{ Hz}$, $^3J(\text{P,H}) = -1 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 0 \text{ Hz}$, PHSi^tBu_3). – IR (CsBr, Nujol, $[\text{cm}^{-1}]$): $\nu = 2256 \text{ w}$, 2084 w , 1945 vw , 1775 vw , 1720 vw , 1647 vw , 1595 w , 1558 w , 1463 vs , 1414 m , 1381 s , 1365 s , 1259 vs , 1179 m , 1093 s , 1014 vs , 932 s , 879 s , 802 vs , 684 m , 663 m .

2.7.2. Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis(trimethylsilyl)amid-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid **11** und Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **14**

0.12 g (0.1 mmol) Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)bis[calcium-bis(trimethylsilyl)amid-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **8** wurden in 0.4 ml Toluol und 0.1 ml Tetrahydrofuran gelöst. In einer quantitativen Umsetzung entstand monomeres, heteroleptisches Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)-calcium-bis(trimethylsilyl)amid-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid **11**, das laut NMR-spektroskopischen Untersuchungen im Gleichgewicht mit monomerem, homoleptischen Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **14** und Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] steht.

Physikalische Eigenschaften von **11**:

^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): δ -1.68 (d, $^1J(\text{P,H}) = 167 \text{ Hz}$, PH), 0.13 (SiMe_3), 1.29 (PHSi^tBu_3), 1.52 (THF), 3.59 (THF). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): δ 5.60 (SiMe_3), 23.92 (PHSiC), 25.40 (THF), 31.77 (PHSiCMe_3), 67.78 (THF). – ^{31}P -NMR (Toluol): δ -293.2 (d, $^1J(\text{P,H}) = 167 \text{ Hz}$, PHSi^tBu_3).

Physikalische Eigenschaften von **14**:

^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): δ -1.83 (m, PH), 1.29 (PHSi^tBu_3), 1.52 (THF), 3.59 (THF). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): δ 23.85 (PHSiC), 25.40 (THF), 31.79 (PHSiCMe_3), 67.78 (THF). – ^{31}P -NMR (Toluol): δ -296.0 (dm, $^1J(\text{P,H}) = 169 \text{ Hz}$, $^2J(\text{P,P}) = \pm 17 \text{ Hz}$, $^3J(\text{P,H}) = -1 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 0 \text{ Hz}$, PHSi^tBu_3).

2.7.3. Bis(tetrahydrofuran-*O*)tricalcium-bis[bis(trimethylsilyl)-amid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **17**

0.58 g (0.5 mmol) Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)bis[calcium-bis(trimethylsilyl)amid-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **8** wurden in 5 ml Toluol gelöst und mehrere Tage bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Einengen der Lösung bei Zimmertemperatur im Vakuum kristallisierte beim Kühlen auf 0°C Bis(tetrahydrofuran-*O*)tricalcium-bis[bis(trimethylsilyl)-amid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **17** in Form hydrolyse- und oxidations-empfindlicher farbloser Nadeln aus. Ausbeute: 76 mg (0.05 mmol) 20%. Zers. >289°C. – Elementaranalyse (ber. für THF-freies **17**, $\text{Ca}_3\text{N}_2\text{P}_4\text{Si}_8\text{C}_{60}\text{H}_{148}$, 1366.66 g mol⁻¹): C 50.89 (52.73), H 10.91 (10.92) N 1.47 (2.05).

¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ -0.84 (m, PH), 0.46 (SiMe₃), 1.31 (PHSi^tBu₃), 1.44 (THF), 3.88 (THF). – ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ 6.20 (SiMe₃), 23.71 (PHSiC), 25.03 (THF), 31.93 (PHSiCMe₃), 69.39 (THF). – ³¹P-NMR (Toluol): δ -271.1 (bm, ¹J(P,H) = 162 Hz, ²J(P,P) = ±104 Hz, ³J(P,H) = -16 Hz, ⁴J(H,H) = 0 Hz PHSi^tBu₃). – IR (CsBr, Nujol, [cm⁻¹]): ν = 2240 vw, 2083 vw, 1478 vs, 1469 vs, 1445 m, 1385 s, 1364 m, 1293 vw, 1250 s, 1240 s, 1180 m, 1091 m, 1063 m, 1033 vs, 1014 vs, 933 s, 879 s, 835 vs, 817 vs, 767 m, 746 w, 727 vw, 692 vw, 663 m, 597 s, 568 s, 508 vs, 456 s, 407 w, 382 m, 361 m, 325 w, 307 w, 297 w, 282 vw, 258 vw.

2.7.4. Bis(tetrahydrofuran-*O*)hexacalcium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **19**

In 0.5 ml Toluol wurden 77 mg (0.33 mmol) Tri(*tert*-butyl)silylphosphan mit 126 mg (0.25 mmol) Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] versetzt und in einer unter Vakuum abgeschmolzenen Glasampulle 24 h auf 120 °C erhitzt; es bildete sich eine dunkelrote Lösung. Beim Kühlen auf 0°C kristallisierte Bis(tetrahydrofuran-*O*)hexacalcium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **19** in Form protolyseempfindlicher, farbloser Prismen aus. Ausbeute: 22 mg (0.01 mmol) 24%. Zers. >320°C. – Elementaranalyse (ber. für THF-freies **19**, $\text{Ca}_6\text{P}_8\text{Si}_8\text{C}_{96}\text{H}_{220}$, 2087.75 g mol⁻¹): C 54.79 (55.23), H 8.62 (10.62).

^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ -0.79 (d, $^1J(\text{P,H}) = 168$ Hz, PH), 1.28 (PHSi t Bu $_3$), 1.39 (THF), 1.49 (PSi t Bu $_3$), 3.73 (THF). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ 23.66 (PHSiC), 24.97 (THF), 26.11 (PSiC), 31.71 (PHSiCMe $_3$), 33.85 (PSiCMe $_3$), 69.13 (THF). – ^{31}P -NMR (Toluol): δ -160.6 (m, PSi t Bu $_3$), -291.8 (d, $^1J(\text{P,H}) = 168$ Hz, PHSi t Bu $_3$). – IR (CsBr, Nujol, $[\text{cm}^{-1}]$): $\nu = 2287$ vw, 2081 vw, 1602 w, 1478 vs, 1442 m, 1421 m, 1417 m, 1390 vs, 1366 m, 1250 vs, 1180 s, 1075 vs, 1040 vs, 1012 vs, 967 s, 933 vs, 883 s, 840 vs, 818 vs, 774 m, 754 m, 685 w, 665 w, 627 m, 611 s, 569 m, 512 m, 470 m, 459 s, 368 m.

2.8. Tri(*tert*-butyl)silylarsanid von Calcium

2.8.1. Tris(tetrahydrofuran-*O*)pentacalcium-bis[tri(*tert*-butyl)silylarsanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **23a/b**

0.91 g (1.8 mmol) Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] · 2 THF in 20 ml Toluol wurden mit 0.61 g (2.2 mmol) Tri(*tert*-butyl)silylarsan **3** in 10 ml Toluol versetzt und 12 h auf 100°C erhitzt; es bildete sich eine gelbe Lösung. Nach dem Erhitzen wurde von schwerlöslichen Bestandteilen abgetrennt und die Lösung bei Raumtemperatur im Vakuum eingeeengt. Bei -25°C kristallisierte Tris(tetrahydrofuran-*O*)pentacalcium-bis[tri(*tert*-butyl)silylarsanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **23b** in Form hydrolyse- und oxidationsempfindlicher farbloser Prismen. Durch Umkristallisation aus Benzol konnte **23a** als Benzol-Solvat isoliert werden. Ausbeute: 0.21 g (0.1 mmol) 28%. Zers. >235°C. – Elementaranalyse (ber. für THF-freies **23**, As $_6$ Ca $_5$ Si $_6$ C $_{72}$ H $_{164}$, 1848.53 g mol $^{-1}$): C 45.58 (46.78), H 8.94 (8.94).

^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): zwei magnetisch nicht äquivalente AsH-Signale im Verhältnis 1:1 sind erkennbar, δ -1.37 (AsH), -1.23 (AsH), 1.34 (AsHSi t Bu $_3$), 1.47 (THF), 1.53 (AsSi t Bu $_3$), 1.56 (AsSi t Bu $_3$), 3.95 (THF). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ 24.46 (AsHSiC), 24.81 (THF), 24.99 (AsSiC), 25.60 (AsSiC), 31.82 (AsHSiCMe $_3$), 33.50 (AsSiCMe $_3$), 33.65 (AsSiCMe $_3$), 69.46 (THF). – ^{29}Si -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ 39.9 (AsHSi t Bu $_3$), 40.7 (AsSi t Bu $_3$), 42.3 (AsSi t Bu $_3$). – IR (CsBr, Nujol, $[\text{cm}^{-1}]$): $\nu = 2101$ vs, 2093 vs, 1605 vw, 1494 w, 1477 vs, 1470 vs, 1450 w, 1445 w, 1389 m, 1379 s, 1356 m, 1344 w, 1261 s, 1179 m, 1099 s, 1029 vs,

1013 vs, 955 w, 932 m, 874 m, 841 m, 814 vs, 729 m, 694 w, 673 vw, 646 vw, 592 s, 560 s, 492 vs, 457 s, 408 w, 375 m, 347 w.

2.9. Tri(*tert*-butyl)silylphosphanide von Strontium

2.9.1. Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)bis[strontium-bis(trimethylsilyl)-amid-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **9**

Zu einer Lösung von 0.88 g (1.6 mmol) Bis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] in 10 ml Toluol tropfte man 0.37 g (1.6 mmol) in 5 ml Toluol aufgenommenes Tri(*tert*-butyl)silylphosphan. Es bildete sich eine orangefarbene Lösung. Nach dem Abtrennen schwerlöslicher Bestandteile und Abdestillieren aller im Vakuum bei Zimmertemperatur flüchtigen Bestandteile blieb als farbloser Feststoff Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)bis[strontium-bis(trimethylsilyl)amid-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **9** zurück. Ausbeute: 0.75 g (0.6 mmol) 75%. Zers. >295°C. – Elementaranalyse (ber. für THF-freies **9**, $\text{Sr}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}_6\text{C}_{36}\text{H}_{92}$, 958.84 g mol⁻¹): C 44.05 (45.10), H 9.39 (9.67) N 2.68 (2.92).

¹H-NMR ([D₆]Benzol): zwei magnetisch nicht äquivalente PH-Signale sind erkennbar, δ -1.26 (m, PH), -1.08 (m, PH), 0.31 (SiMe₃), 1.30 (PHSi^tBu₃), 1.39 (THF), 3.73 (THF). – ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ 5.91 (SiMe₃), 23.74 (PHSiC), 24.92 (THF), 31.82 (PHSiCMe₃), 69.17 (THF). – ³¹P-NMR (Toluol): zwei magnetisch nicht äquivalente Phosphanid-Liganden im Verhältnis 10:1 sind erkennbar, δ -273.7 (m, ¹J(P,H) = 153 Hz, ²J(P,P) = ±79 Hz, ³J(P,H) = 1 Hz, ⁴J(H,H) = 0 Hz, PHSi^tBu₃), -275.3 (m, ¹J(P,H) = 162 Hz, ²J(P,P) = ±77 Hz, ³J(P,H) = 1 Hz, ⁴J(H,H) = 0 Hz, PHSi^tBu₃). – IR (CsBr, Nujol, [cm⁻¹]): ν = 2232 w, 1466 vs, 1451 m, 1419 m, 1385 s, 1365 m, 1261 vs 1182 m, 1116 w, 1078 s, 1066 m, 1013 vs, 966 m, 880 s, 817 s, 801 s, 681 w, 655 w, 627 vw, 571 m, 509 s, 485 w, 422 w, 399 vw, 373 w.

2.9.2. Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis(trimethylsilyl)-amid-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid **12** und Tetrakis-(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **15**

0.13 g (0.1 mmol) Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)bis[strontium-bis(trimethylsilyl)amid-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **9** wurden in 0.4 ml Toluol und 0.1 ml Tetrahydrofuran gelöst. In einer quantitativen Umsetzung entstand monomeres, heteroleptisches Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis(trimethylsilyl)amid-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid **12**, das laut NMR-spektroskopischen Untersuchungen im Gleichgewicht mit monomerem, homoleptischen Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **15** und Bis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] steht.

Physikalische Eigenschaften von **12**:

^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ -1.62 (d, $^1J(\text{P,H}) = 161$ Hz, PH), 0.21 (SiMe₃), 1.39 (PHSi^{*t*}Bu₃), 1.48 (THF), 3.60 (THF). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ 5.48 (SiMe₃), 23.99 (PHSiC), 25.41 (THF), 31.92 (PHSiCMe₃), 67.84 (THF). – ^{31}P -NMR (Toluol): δ -287.9 (d, $^1J(\text{P,H}) = 161$ Hz, PHSi^{*t*}Bu₃).

Physikalische Eigenschaften von **15**:

^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ -1.75 (m, PH), 1.31 (PHSi^{*t*}Bu₃), 1.48 (THF), 3.60 (THF). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ 23.92 (PHSiC), 25.41 (THF), 31.95 (PHSiCMe₃), 67.84 (THF). – ^{31}P -NMR (Toluol): δ -291.6 (dm, $^1J(\text{P,H}) = 158$ Hz, $^2J(\text{P,P}) = \pm 21$ Hz, $^3J(\text{P,H}) = 2$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 0$ Hz, PHSi^{*t*}Bu₃).

2.9.3. Bis(tetrahydrofuran-*O*)hexastrontium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **20**

In 0.5 ml Toluol wurden 63 mg (0.27 mmol) Tri(*tert*-butyl)silylphosphan mit 111 mg (0.20 mmol) Bis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] versetzt und in einer unter Vakuum abgeschmolzenen Glasampulle 8 h auf 120 °C erhitzt; es bildete sich eine dunkelrote Lösung. Beim Kühlen auf 20 °C kristallisierte Bis(tetrahydrofuran-*O*)-hexastrontium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid]

20 in Form hydrolyse- und oxidationsempfindlicher farbloser Prismen aus. Ausbeute: 28 mg (0.01 mmol) 33%. Zers. $>359^{\circ}\text{C}$. – Elementaranalyse (ber. für THF-freies **20**, $\text{Sr}_6\text{P}_8\text{Si}_8\text{C}_{96}\text{H}_{220}$, $2373.00\text{ g mol}^{-1}$): C 47.79 (48.59), H 9.66 (9.34).

^1H -NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol): δ -0.72 (m, $^1J(\text{P},\text{H}) = 168\text{ Hz}$, $^2J(\text{P},\text{P}) = \pm 13\text{ Hz}$, $^3J(\text{P},\text{H}) = -0.5\text{ Hz}$, $^4J(\text{H},\text{H}) = 0\text{ Hz}$, PH), 1.28 (PHSi^tBu₃), 1.32 (THF), 1.49 (PSi^tBu₃), 3.73 (THF). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol): δ 23.84 (PHSiC), 25.46 (THF), 26.20 (PSiC), 31.78 (PHSiCMe₃), 33.97 (PSiCMe₃), 68.70 (THF). – ^{31}P -NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol): δ -158.0 (m, PSi^tBu₃), -267.0 (m, AA'XX', PHSi^tBu₃). – IR (CsBr, Nujol, $[\text{cm}^{-1}]$): $\nu = 2205\text{ vw}$, 2081 vw , 1648 vw , 1479 vs , 1471 s , 1443 w , 1420 w , 1390 s , 1367 m , 1260 m , 1186 m , 1116 s , 1080 s , 1065 s , 1028 s , 1013 s , 967 m , 933 m , 866 w , 817 vs , 803 s , 698 w , 668 w , 650 w , 627 m , 595 m , 571 m , 531 w , 511 s , 452 s , 409 w , 380 w , 351 w .

2.10. Tri(*tert*-butyl)silylarsanid von Strontium

2.10.1. Bis(tetrahydrofuran-*O*)hexastrontium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylarsanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **24**

In 0.5 ml Toluol wurden 111 mg (0.40 mmol) Tri(*tert*-butyl)silylarsan mit 166 mg (0.30 mmol) Bis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] versetzt und in einer unter Vakuum abgeschmolzenen Glasampulle 12 h auf 120°C erhitzt; es bildete sich eine dunkelrote Lösung. Beim Kühlen auf -25°C kristallisierte Bis(tetrahydrofuran-*O*)hexastrontium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylarsanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **24** in Form hydrolyse- und oxidationsempfindlicher roter Plättchen aus. Ausbeute: 29 mg (0.01 mmol) 20%. Zers. $>211^{\circ}\text{C}$. – Elementaranalyse (ber. für THF-freies **24**, $\text{As}_8\text{Sr}_6\text{Si}_8\text{C}_{96}\text{H}_{220}$, $2724.58\text{ g mol}^{-1}$): C 42.01 (42.32), H 7.71 (8.14).

^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ n.b. (AsH), 1.43 (THF), 1.45 (AsHSi^tBu₃), 1.61 (AsSi^tBu₃), 3.70 (THF). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ 25.06 (AsHSiC), 25.23 (AsSiC), 26.46 (THF), 32.86 (AsHSiCMe₃), 33.00 (AsSiCMe₃), 68.36 (THF). – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol):

δ 38.9 (AsHSi^tBu₃), 42.7 (AsSi^tBu₃). – IR (CsBr, Nujol, [cm⁻¹]): ν = 2098 m, 2091 m, 1479 s, 1442 w, 1388 m, 1365 w, 1261 m, 1179 m, 1103 m, 1074 m, 1042 s, 1013 s, 956 vw, 932 m, 883 w, 840 m, 817 vs, 801 s, 728 w, 694 vw, 664 vw, 647 vw, 622 w, 606 w, 560 w, 485 s, 456 m, 407 vw, 373 vw.

2.11. Tri(*tert*-butyl)silylphosphanide von Barium

2.11.1. Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)bis[barium-bis(trimethylsilyl)-amid-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **10**

Eine Lösung von 0.26 g (1.1 mmol) Tri(*tert*-butyl)silylphosphan in 5 ml Toluol wurde zu 0.66 g (1.1 mmol) Bis(tetrahydrofuran-*O*)barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid], gelöst in 35 ml Toluol, getropft; es bildete sich eine hellbraune Lösung. Nach dem Abtrennen von schwerlöslichen Bestandteilen und Einengen bei Zimmertemperatur im Vakuum kristallisierte Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)bis[barium-bis(trimethylsilyl)amid-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **10** bei 4°C in Form wohlausgebildeter, hydrolyse- und oxidationsempfindlicher farbloser Quader. Ausbeute: 0.61 g (0.45 mmol) 82%. Zers. >359°C. – Elementaranalyse (ber. für **10**, Ba₂N₂O₂P₂Si₆C₄₄H₁₀₈, 1202.47 g mol⁻¹): C 43.93 (43.95), H 7.97 (9.05), N 2.12 (2.33).

¹H-NMR ([D₆]Benzol): drei magnetisch nicht äquivalente PH-Signale sind erkennbar, δ -1.27 (d, ¹J(P,H) = 152 Hz, PH), -1.04 (d, ¹J(P,H) = 150 Hz, PH), -0.99 (d, ¹J(P,H) = 153 Hz, PH), 0.32 (SiMe₃), 1.33 (PHSi^tBu₃), 1.36 (THF), 3.58 (THF). – ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ 5.42 (SiMe₃), 24.05 (PHSiC), 24.98 (THF), 31.87 (PHSiCMe₃), 68.61 (THF). – ³¹P-NMR (Toluol): drei magnetisch nicht äquivalente Phosphanid-Liganden im Verhältnis 7:1:3 sind erkennbar, δ -220.1 (d, ¹J(P,H) = 153 Hz, PHSi^tBu₃), -229.1 (d, ¹J(P,H) = 150 Hz, PHSi^tBu₃), -233.5 (d, ¹J(P,H) = 152 Hz, PHSi^tBu₃) – IR (CsBr, Nujol, [cm⁻¹]): ν = 2225 w, 1251 m, 1180 m, 1064 m, 1037 m, 1013 s, 932 s, 882 m, 842 s, 816 vs, 803 s, 757 vw, 729 vw, 694 vw, 664 vw, 594 m, 569 s, 511 s, 478 w, 456 m, 389 vw, 360 vw, 331 vw.

2.11.2. Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)barium-bis(trimethylsilyl)amid-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid **13** und Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)barium-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **16**

0.15 g (0.1 mmol) Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)bis[barium-bis(trimethylsilyl)amid-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **10** wurden in 0.4 ml Toluol und 0.1 ml Tetrahydrofuran gelöst. In einer quantitativen Umsetzung entstand monomeres, heteroleptisches Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)barium-bis(trimethylsilyl)amid-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid **13**, das laut NMR-spektroskopischen Untersuchungen im Gleichgewicht mit monomerem, homoleptischen Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)barium-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **16** und Bis(tetrahydrofuran-*O*)barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] steht.

Physikalische Eigenschaften von **13**:

^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): δ n.b. (PH), 0.27 (SiMe_3), 1.36 (PHSi^tBu_3), 1.46 (THF), 3.56 (THF). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): δ 5.46 (SiMe_3), 23.99 (PHSiC), 25.47 (THF), 31.99 (PHSiCMe_3), 67.62 (THF). – ^{31}P -NMR (Toluol): δ -265.2 (d, $^1J(\text{P,H}) = 150$ Hz, PHSi^tBu_3).

Physikalische Eigenschaften von **16**:

^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): δ n.b. (PH), 1.30 (PHSi^tBu_3), 1.46 (THF), 3.56 (THF). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): δ 23.61 (PHSiC), 25.47 (THF), 31.68 (PHSiCMe_3), 67.62 (THF). – ^{31}P -NMR (Toluol): δ -266.7 (d, $^1J(\text{P,H}) = 145$ Hz, PHSi^tBu_3).

2.11.3. Bis(tetrahydrofuran-*O*)hexabarium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **21**

0.91 g (1.5 mmol) Bis(tetrahydrofuran-*O*)barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] in 20 ml Toluol wurden mit 0.47 g (2.0 mmol) Tri(*tert*-butyl)silylphosphan in 3 ml Toluol versetzt und 6 h auf 100°C erhitzt; es bildete sich eine dunkelbraune Lösung. Nach dem Erhitzen wurde von schwerlöslichen Bestandteilen abgetrennt und die Lösung bei Zimmertemperatur im Vakuum eingeeengt. Bei 4°C kristallisierte Bis(tetrahydrofuran-*O*)hexabarium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **21** in Form hydrolyse- und oxidationsempfindlicher ockerfarbener Prismen. Ausbeute: 0.51 g (0.2 mmol) 76%.

Zers. >378°C. – Elementaranalyse (ber. für THF-freies **21**, Ba₆P₈Si₈C₉₆H₂₂₀, 2671.24 g mol⁻¹): C 43.15 (43.17), H 7.31 (8.30) %.

¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ -1.07 (d, ¹J(P,H) = 149 Hz, PH), 1.31 (PHSi^tBu₃), 1.36 (THF), 1.53 (PSi^tBu₃), 3.56 (THF). – ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ 24.06 (PHSiC), 25.09 (THF), 26.82 (PSiC), 31.83 (PHSiCMe₃), 33.90 (PSiCMe₃), 68.48 (THF). – ³¹P-NMR (Toluol): δ -25.0 (PSi^tBu₃), -222.9 (d, ¹J(P,H) = 149 Hz, PHSi^tBu₃). – IR (CsBr, Nujol, [cm⁻¹]): ν = 2234 w, 1251 m, 1180 m, 1064 m, 1037 m, 1013 s, 932 s, 881 m, 842 s, 816 vs, 803 s, 757 w, 729 vw, 694 vw, 685 vw, 664 vw, 594 m, 569 s, 511 vs, 478 w, 456 m, 389 vw, 360 vw, 331 vw. – Abdestillieren aller im Hochvakuum bei Raumtemperatur flüchtigen Bestandteile führt zu donorfreiem **21**.

2.11.4. Bis(dimethoxyethan-*O,O'*)hexabarium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **22**

53 mg (0.02 mmol) Bis(tetrahydrofuran-*O*)hexabarium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **21** wurden in 1 ml Toluol gelöst und mit 0.2 ml Dimethoxyethan versetzt. Nach Einengen des Ansatzes auf 0.5 ml und Aufbewahren bei 4°C kristallisierte Bis(dimethoxyethan-*O,O'*)hexabarium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **22** in Form farbloser Quader. Ausbeute: 39 mg (14 μmol) 70%. Zers. >390°C. – Elementaranalyse (ber. für DME-freies **22**, Ba₆P₈Si₈C₉₆H₂₂₀, 2671.24 g mol⁻¹): C 42.38 (43.17), H 8.21 (8.30) %.

¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = n.b. (PH), 1.06 (PHSi^tBu₃), 1.39 (PSi^tBu₃), 3.12 (DME), 3.29 (DME). – ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ = 24.30 (PHSiC), 25.71 (PSiC), 32.15 (PHSiCMe₃), 33.14 (PSiCMe₃), 58.34 (DME), 71.98 (DME). – ³¹P-NMR (Toluol): δ = -53.2 (PSi^tBu₃), -269.6 (d, ¹J(P,H) = 153 Hz, PHSi^tBu₃).

2.12. Tri(*tert*-butyl)silylarsanide von Barium

2.12.1. Bis(tetrahydrofuran-*O*)hexabarium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylarsanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **25**

0.91 g (1.5 mmol) Bis(tetrahydrofuran-*O*)barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] in 20 ml Toluol wurden mit 0.55 g (2.0 mmol) Tri(*tert*-butyl)silylarsan **3** in 5 ml Toluol versetzt und 3 h auf 100°C erhitzt; es bildete sich eine dunkelbraune Lösung. Nach dem Erhitzen wurde von schwerlöslichen Bestandteilen abgetrennt und die Lösung bei Zimmertemperatur im Vakuum eingengt. Bei -25°C kristallisierte Bis(tetrahydrofuran-*O*)hexabarium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylarsanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **25** in Form hydrolyse- und oxidationsempfindlicher gelber Quader. Ausbeute: 0.24 g (0.08 mmol) 30%. Zers. >221°C. – Elementaranalyse (ber. für THF-freies **25**, As₈Ba₆Si₈C₉₆H₂₂₀, 3022.82 g mol⁻¹): C 35.91 (38.15), H 7.32 (7.34) %.

¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ -1.12 (AsH), 1.36 (THF), 1.38 (AsHSi^tBu₃), 1.53 (AsSi^tBu₃), 3.51 (THF). – ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ 25.21 (AsHSiC), 25.67 (THF), 26.23 (AsSiC), 31.64 (AsHSiCMe₃), 32.82 (AsSiCMe₃), 68.34 (THF). – ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ 38.3 (AsHSi^tBu₃), 42.6 (AsSi^tBu₃). – IR (CsBr, Nujol, [cm⁻¹]): ν = 2099 vs, 2092 vs, 1479 m, 1415 w, 1402 w, 1390 m, 1367 w, 1261 s, 1096 s, 1022 s, 932 w, 861 m, 817 s, 802 vs, 736 vw, 701 w, 688 w, 663 w, 623 w, 563 vw, 495 w, 468 w, 449 vw.

2.13. Tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid von Zinn(II)

2.13.1. Tetrakis[zinn(II)-μ₃-tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **30a/b**

In 5 ml Toluol wurden 0.16 g (0.7 mmol) Tri(*tert*-butyl)silylphosphan mit 0.35 g (0.8 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen versetzt und 3 h auf 100°C erhitzt. Der Ansatz färbte sich zunächst hellrot und schließlich dunkelrot. Beim langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur schied sich Tetrakis[zinn(II)-μ₃-tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **30a** in Form

von wohlausgebildeten, dunkelroten Quadern ab. Durch Umkristallisation aus Benzol konnte **30b** als Benzol-Solvat isoliert werden. Ausbeute: 0.25 g (0.17 mmol) 95%. Zers. $>269^{\circ}\text{C}$. – Elementaranalyse (ber. für $\text{Sn}_4\text{P}_4\text{Si}_4\text{C}_{48}\text{H}_{108}$, $1396.46\text{ g mol}^{-1}$): C 41.71 (41.28), H 8.28 (7.80).

^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ 1.37 (Si^tBu_3). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ 24.31 (PSiC), 30.44 (PSiCMe_3). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol): δ -452.1 (PSi^tBu_3). – $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol): δ 1234.3 (qd, $^1J(\text{Sn},\text{P}) = 766\text{ Hz}$, $^3J(\text{Sn},\text{P}) = 84\text{ Hz}$). – IR (CsBr, Nujol, $[\text{cm}^{-1}]$): $\nu = 1262\text{ m}$, 1179 m , 1099 m , 1010 s , 931 m , 817 vs , 726 w , 694 w , 608 s , 558 vs , 495 vs , 457 m , 415 w , 388 w , 306 s .

2.14. Heterobimetallische Tri(*tert*-butyl)silylphosphandiide von Barium und Zinn(II)

2.14.1. (η^6 -Toluol)barium-trizinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **36**

46 mg (0.10 mmol) Barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] in 1 ml Toluol wurden mit 51 mg (0.22 mmol) Tri(*tert*-butyl)silylphosphan versetzt. In 15 min bildete sich eine beigefarbene Trübung, die sich nach Zugabe von 75 mg (0.17 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen und Erhitzen in einer unter Vakuum abgeschmolzenen Glasampulle (100°C , 3.5 h) auflöste, wobei eine dunkelrote Lösung entstand. Bei 4°C kristallisierte hydrolyse- und oxidationsempfindliches (η^6 -Toluol)barium-trizinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **36** in Form bernsteinfarbener Nadeln, während die ebenfalls gebildeten Verbindungen Tetrakis[zinn(II)- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **30** und Barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] in Lösung blieben. Ausbeute: 46 mg (0.03 mmol) 58%. Zers. $>293^{\circ}\text{C}$. – Elementaranalyse (ber. für toluolfreies **36**, $\text{BaP}_4\text{Si}_4\text{Sn}_3\text{C}_{48}\text{H}_{108}$, $1415.08\text{ g mol}^{-1}$): C 40.73 (40.74), H 7.68 (7.69).

^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ 1.31 ($\text{BaSn}_2\text{PSi}^t\text{Bu}_3$), 1.34 ($\text{Sn}_3\text{PSi}^t\text{Bu}_3$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ 24.48 (BaSn_2PSiC), 25.60 (Sn_3PSiC), 31.44 ($\text{BaSn}_2\text{PSiCMe}_3$),

32.37 (Sn₃PSiCMe₃). – ³¹P{¹H}-NMR (Toluol): δ -246.8 (d, ²J(P,P)= 26 Hz, BaSn₂PSi^tBu₃), -528.6 (q, ²J(P,P) = 26 Hz, Sn₃PSi^tBu₃). – ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (Toluol): δ 743.9 (dt, ¹J(Sn,P) = 774 Hz, ¹J(Sn,P) = 967 Hz). – IR (CsBr, Nujol, [cm⁻¹]): ν = 1262 vw, 1179 w, 1064 m, 1011 s, 933 m, 816 vs, 749 m, 728 m, 695 m, 628 m, 603 m, 562 s, 501 vs, 465 m, 457 m.

2.14.2. Pentakis(tetrahydrofuran-*O*)dibarium-dizinn(II)-tetrakis[μ₃-tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **37**

0.60 g (1.0 mmol) Bis(tetrahydrofuran-*O*)barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] in 10 ml Toluol wurden mit 0.47 g (2.0 mmol) Tri(*tert*-butyl)silylphosphan in 2 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach Zugabe von 0.44 g (1.0 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen und Erhitzen auf 100°C für 6 h entstand eine orange Lösung. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde von schwerlöslichen Bestandteilen abgetrennt und die Lösung im Vakuum eingeeengt. Bei -25°C kristallisierte hydrolyse- und oxidationsempfindliches Pentakis(tetrahydrofuran-*O*)dibarium-dizinn(II)-tetrakis[μ₃-tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **37** in Form orangefarbener Prismen. Ausbeute: 0.23 g (0.13 mmol) 26%. Zers. >310°C. – Elementaranalyse (ber. für THF-freies **37**, Ba₂P₄Si₄Sn₂C₄₈H₁₀₈, 1433.70 g mol⁻¹): C 38.72 (40.21), H 7.99 (7.59).

¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ 1.35 (Ba₂SnPSi^tBu₃), 1.38 (BaSn₂PSi^tBu₃), 1.46 (THF), 3.57 (THF). – ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ 24.35 (Ba₂SnPSiC), 25.14 (BaSn₂PSiC), 25.47 (THF), 32.99 (Ba₂SnPSiCMe₃), 33.08 (BaSn₂PSiCMe₃), 67.64 (THF). – ³¹P{¹H}-NMR (Toluol): δ -141.2 (t, ²J(P,P)= 34 Hz, Ba₂SnPSi^tBu₃), -312.1 (t, ²J(P,P) = 34 Hz, BaSn₂PSi^tBu₃). – ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (Toluol): δ 137.6 (dt, ¹J(Sn,P) = 1093 Hz, ¹J(Sn,P) = 989 Hz). – IR (CsBr, Nujol, [cm⁻¹]): ν = 1478 m, 1441 w, 1412 m, 1389 w, 1382 m, 1365 w, 1260 s, 1179 m, 1091 s, 1072 s, 1042 s, 1014 s, 932 s, 882 m, 866 m, 844 s, 816 vs, 803 vs, 760 w, 685 vw, 671 vw, 663 vw, 597 m, 564 m, 510 s, 477 w, 457 m, 389 m, 361 vw.

2.14.3. Tribarium-zinn(II)-tetrakis[μ₃-tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] · n THF **38**

0.45 g (0.75 mmol) Bis(tetrahydrofuran-*O*)barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] in 5 ml Toluol wurden mit 0.23 g (1.0 mmol) Tri(*tert*-butyl)silylphosphan in 0.5 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach Zugabe von 0.11 g (0.25 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen und Erhitzen auf

100°C für 8 h entstand laut NMR-spektroskopischen Untersuchungen in geringen Ausbeuten Tribarium-zinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] · n THF **38** neben der ebenfalls gebildeten Verbindung Pentakis(tetrahydrofuran-*O*)dibarium-dizinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **37**.

^1H -NMR ([D₆]Benzol): δ 1.33 (Ba₃PSi^tBu₃), 1.37 (Ba₂SnPSi^tBu₃), 1.46 (THF), 3.57 (THF). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ([D₆]Benzol): δ 24.63 (Ba₃PSiC), 24.71 (Ba₂SnPSiC), 25.47 (THF), 32.81 (Ba₃PSiCMe₃), 32.86 (Ba₂SnPSiCMe₃), 67.64 (THF). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol): δ -47.9 (q, $^2J(\text{P,P}) = 14$ Hz, Ba₃PSi^tBu₃), -132.3 (d, $^2J(\text{P,P}) = 14$ Hz, Ba₂SnPSi^tBu₃). – $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol): δ -325.3 (q, $^1J(\text{Sn,P}) = 1212$ Hz).

2.15. Heterobimetallisches Tri(*tert*-butyl)silylarsandiid von Strontium und Zinn(II)

2.15.1. Pentakis(tetrahydrofuran-*O*)distrontium-dizinn(II)-tetrakis- $[\mu_3$ -tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **39**

0.55 g (1.0 mmol) Bis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] in 10 ml Toluol wurden mit 0.55 g (2.0 mmol) Tri(*tert*-butyl)silylarsan **3** in 2 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach Zugabe von 0.44 g (1.0 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen und Erhitzen auf 100°C für 12 h entstand eine rotbraune Lösung. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde von schwerlöslichen Bestandteilen abgetrennt und die Lösung im Vakuum eingengt. Bei -25°C kristallisierte hydrolyse- und oxidationsempfindliches Pentakis(tetrahydrofuran-*O*)distrontium-dizinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **39** in Form roter Prismen. Durch Umkristallisation aus Benzol konnte **39** als Toluol/Benzol-Solvat isoliert werden. Ausbeute: 0.19 g (0.1 mmol) 20%. Zers. >210°C. – Elementaranalyse (ber. für **39**, As₄O₅Si₄Sn₂Sr₂C₆₈H₁₄₈, 1870.61 g mol⁻¹): C 43.40 (43.66), H 7.97 (7.97).

^1H -NMR ([D₆]Benzol): δ 1.38 (THF), 1.43 (Sr₂SnAsSi^tBu₃), 1.48 (SrSn₂AsSi^tBu₃), 3.65 (THF). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ([D₆]Benzol): δ 24.81 (Sr₂SnAsSiC), 25.00 (THF), 25.08 (SrSn₂AsSiC), 32.98 (Sr₂SnAsSiCMe₃), 33.02 (SrSn₂AsSiCMe₃), 68.70 (THF). –

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol): $\delta = 38.4$ ($\text{Sr}_2\text{SnAsSi}^t\text{Bu}_3$), 41.6 ($\text{SrSn}_2\text{AsSi}^t\text{Bu}_3$). – $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol): $\delta = 271.7$ ($\text{SnAsSi}^t\text{Bu}_3$). – IR (CsBr, Nujol, $[\text{cm}^{-1}]$): $\nu = 1605$ vw, 1582 vw, 1564 w, 1555 w, 1478 m, 1441 w, 1412 w, 1389 m, 1366 w, 1261 s, 1178 w, 1096 s, 1015 s, 932 m, 861 m, 818 vs, 802 vs, 728 w, 694 w, 663 w, 623 m, 559 w, 484 m, 401 w, 391 w.

2.16. Tri(*tert*-butyl)silylphosphanide von Indium(III)

2.16.1. Diindium-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **40**

0.30 g (0.5 mmol) Indium-tris[bis(trimethylsilyl)amid] in 10 ml Toluol wurden mit 0.23 g (1.0 mmol) Tri(*tert*-butyl)silylphosphan in 5 ml Toluol versetzt und 48 h auf 100°C erhitzt. Es entstand eine orange Lösung. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde die Lösung im Vakuum eingeeengt. Bei -25°C kristallisierte hydrolyse- und oxidationsempfindliches Diindium-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **40** in Form hellgelber Prismen. Ausbeute: 0.23 g (0.2 mmol) 40%. Zers. $>231^\circ\text{C}$. – Elementaranalyse (ber. für **40**, $\text{In}_2\text{P}_4\text{Si}_4\text{C}_{48}\text{H}_{110}$, 1153.28 g mol^{-1}): C 49.29 (49.99), H 9.61 (9.61).

^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ 1.31 (PHSi^tBu_3), 1.35 (PSi^tBu_3), 1.43 (dm, $^1J(\text{P,H}) = 178$ Hz, PH). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ 24.39 (PHSiC), 25.18 (PSiC), 31.56 (PHSiCMe_3), 32.15 (PSiCMe_3). – ^{31}P -NMR (Toluol): δ -241.5 (dt, $^1J(\text{P,H}) = 178$ Hz, $^2J(\text{P,P}) = 13$ Hz, PHSi^tBu_3), -81.3 (m, PSi^tBu_3). – IR (CsBr, Nujol, $[\text{cm}^{-1}]$): $\nu = 2281$ s, 1478 vs, 1471 s, 1442 w, 1389 vs, 1366 s, 1360 m, 1261 w, 1186 w, 1179 w, 1098 vw, 1064 w, 1013 s, 933 m, 884 vw, 816 vs, 727 vw, 696 vw, 650 w, 608 s, 564 s, 501 vs, 452 s, 414 w, 381 m, 342 w.

2.16.2. Tetraindium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tris[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid]-imid **41**

In 0.5 ml Toluol wurden 0.17 g (0.75 mmol) Tri(*tert*-butyl)silylphosphan mit 0.24 g (0.4 mmol) Indium-tris[bis(trimethylsilyl)amid] versetzt und in einer unter Vakuum abgeschmolzenen Glasampulle 60 h auf 120°C erhitzt; es bildete sich eine braune Lösung.

Beim Kühlen auf $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisierte Tetraindium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tris[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid]-imid **41** in Form sehr hydrolyse- und oxidationsempfindlicher brauner Prismen aus. Ausbeute: 21 mg (0.01 mmol) 10%. Zers. $>258^{\circ}\text{C}$.

^{31}P -NMR (Toluol): δ -239.2 (dt, $^1J(\text{P,H}) = 176\text{ Hz}$, $^2J(\text{P,P}) = 12\text{ Hz}$, PHSi^tBu_3), -230.9 (dq, $^1J(\text{P,H}) = 187\text{ Hz}$, $^2J(\text{P,P}) = 11\text{ Hz}$, PHSi^tBu_3), -145.5 (dt, $^2J(\text{P,P}) = 11\text{ Hz}$, $^2J(\text{P,P}) = 12\text{ Hz}$, PSi^tBu_3). – IR (CsBr, Nujol, $[\text{cm}^{-1}]$): $\nu = 3235\text{ w}$, 2271 s , 1616 vw , 1496 vw , 1478 s , 1442 w , 1388 s , 1363 m , 1331 m , 1257 m , 1181 m , 1095 m , 1064 w , 1048 w , 1013 s , 987 w , 933 s , 885 vw , 842 m , 814 vs , 752 vw , 730 w , 695 vw , 608 m , 563 m , 497 vs , 458 m , 418 m , 394 w , 386 w , 340 vw , 279 w .

3. Kristallographische Arbeiten

Die Bestimmung der Zellparameter und die Sammlung der Datensätze der Verbindungen **4**, **5**, **17**, **19**, **23a**, **23b**, **25**, **27**, **28**, **29**, **30b**, **31**, **34**, **39** und **41**, wurden von Dipl.-Chem. G. Kramer, Dr. P. Mayer, Dr. H. Piotrowski und Dipl.-Chem. M. Vogt am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München auf einem Stoe IPDS Diffraktometer mit Flächendetektion durchgeführt. Verbindungen **10**, **18**, **20**, **21**, **36**, **37** und **40** wurden von Prof. Dr. Dr. h.c. mult. H. Nöth, Dr. J. Knizek, Dr. W. Ponikwar, Dipl.-Chem. S. Schneiderbauer, Dr. T. Seifert und Dipl.-Chem. M. Warchhold am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München an einem mit SMART-Area-Detektor ausgerüsteten Vierkreisdiffraktometer P4 der Firma Siemens gemessen. Verbindungen **26** und **30a** wurden von PD Dr. A. Pfitzner am Institut für Anorganische Chemie II der Gesamthochschule Siegen auf einem Diffraktometer Stoe IPDS durchgeführt. Die Kristalle wurden zuvor mit perfluoriertem Öl ummantelt und auf eine Glaskapillare montiert. Die Diffraktometer wurden mit graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.069 \text{ pm}$) betrieben.

Das Lösen der Strukturen gelang mit den Programmsystemen SHELXTL-PLUS^[181] und SIR-97^[182], die Verfeinerung mit SHELXL-93 und SHELXL-97^[183] (an F^2 -Werten, alle Daten wurden berücksichtigt), wobei die Funktion $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$ minimalisiert wurde. Dabei wurden die Atomfaktoren der neutralen Atome nach Cromer und Mann^[184] und für die Wasserstoffatome nach Stewart et al.^[185] verwendet. Die Molekülbilder wurden mit dem Zeichenprogramm Diamond 2.1c^[186] erstellt.

3.1. Bis[(dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-tri(*tert*-butyl)silylarsanid] **4**

Kristallographische Daten

$\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{AsLiO}_2\text{Si}$, $M_r = 372.42$, Kristallabmessungen $0.41 \times 0.38 \times 0.17 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14)^[187], $T = 200(3) \text{ K}$, $a = 856.00(5)$, $b = 2234.95(15)$, $c = 1167.09(7) \text{ pm}$, $\beta = 105.427(7)^\circ$, $V = 2.1523(2) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.149 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.636 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 800$, Messbereich $4.1^\circ < 2\theta < 51.7^\circ$, 11393 gemessene Reflexe, 4055 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0396$), numerische Absorptionskorrektur ($T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.567/0.774$), keine Restraints, 194 Parameter, 3239 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$,

wR_2 (alle Daten) = 0.0604, R_1 (alle Daten) = 0.0351, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0585, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0251, Gütefaktor s = 0.926, Restelektronendichte 260/-277 e nm⁻³.

Diffraktometer

Stoe IPDS mit Flächendetektor (Dr. P. Mayer)

Tabelle III-1: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^7$) für Bis[(dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-tri(*tert*-butyl)silylarsanid] **4**. $U_{\text{(eq)}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
As	538.7(2)	4523.2(1)	3794.5(1)	29.4(1)
Si	-423.0(6)	3676.9(2)	2687.6(4)	24.4(1)
C(1)	-1745(3)	3916.2(9)	1126.6(17)	37.0(5)
C(2)	-902(3)	4414.0(10)	613.4(19)	49.2(6)
C(3)	-3360(3)	4187.3(11)	1219(2)	50.0(6)
C(4)	-2136(3)	3401.8(11)	222(2)	51.9(6)
C(5)	-1734(2)	3258.2(9)	3566.2(19)	36.0(5)
C(6)	-657(3)	2932.4(10)	4651(2)	49.5(6)
C(7)	-2896(3)	2799.2(10)	2824(2)	53.3(6)
C(8)	-2747(3)	3713.4(10)	4064(2)	48.3(6)
C(9)	1383(2)	3177.7(9)	2533.4(18)	34.0(4)
C(10)	2706(2)	3151.5(10)	3707(2)	45.7(5)
C(11)	2189(3)	3445.3(11)	1610(2)	49.7(6)
C(12)	885(3)	2534.9(9)	2149(2)	48.0(6)
O(1)	-1094(2)	6106.7(7)	2791.6(13)	49.2(4)
O(2)	-3622.2(19)	5485.6(7)	3052.4(14)	48.9(4)
C(13)	347(4)	6204.4(13)	2428(3)	73.6(9)
C(14)	-2494(4)	6082.4(12)	1835(2)	70.0(8)
C(15)	-3892(4)	6007.4(13)	2352(3)	74.3(9)
C(16)	-4927(4)	5334.8(17)	3538(3)	91.5(11)
Li	-1302(4)	5440.9(15)	3899(3)	36.8(7)

3.2. [(Tetrahydrofuran-*O*)lithium-tri(*tert*-butyl)silylarsanid]_n **5**

Kristallographische Daten

$\text{C}_{38}\text{H}_{76}\text{As}_2\text{Li}_2\text{O}_2\text{Si}_2$, M_r = 784.91, Kristallabmessungen 0.35 x 0.20 x 0.18 mm³, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14)^[187], T = 200(3) K, a = 1187.79(7), b = 873.01(4), c = 2245.39(16) pm, β = 104.685(8)°, V = 2.2523(2) nm³, Z = 2, ρ_{ber} = 1.157 g cm⁻³, μ = 1.564 mm⁻¹, $F(000)$ = 840, Messbereich $3.8^\circ < 2\theta < 51.7^\circ$, 15521 gemessene Reflexe, 4127 symmetrieunabhängige Reflexe (R_{int} = 0.0421), numerische Absorptionskorrektur ($T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$ = 0.666/0.811), keine Restraints, 217 Parameter, 3163 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, wR_2 (alle Daten) = 0.0704, R_1 (alle Daten) = 0.0410, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0675, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0284, Gütefaktor s = 0.942, Restelektronendichte 541/-368 e nm⁻³.

Diffraktometer

Stoe IPDS mit Flächendetektor (Dr. H. Piotrowski)

Tabelle III-2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^7$) für [(Tetrahydrofuran-*O*)lithium-tri(*tert*-butyl)silylarsanid]_n **5**. $U_{\text{(eq)}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
As	4362.5(2)	3468.1(2)	2591.1(1)	26.0(1)
Si	3233.2(5)	3372.2(6)	3305.3(2)	22.5(1)
C(1)	2918(2)	5427(2)	3560.9(10)	33.1(5)
C(11)	2486(3)	5435(3)	4154.6(12)	49.9(7)
C(21)	1979(3)	6205(3)	3054.7(14)	52.3(8)
C(31)	3989(2)	6460(3)	3672.6(13)	45.3(6)
C(2)	1765(2)	2328(3)	2943.3(10)	33.8(5)
C(12)	1979(3)	602(3)	2889.4(12)	48.5(7)
C(22)	1244(2)	2882(3)	2281.5(11)	47.2(7)
C(32)	846(2)	2506(3)	3307.7(13)	48.7(7)
C(3)	4163(2)	2216(3)	3999.6(9)	32.1(5)
C(13)	5143(2)	3206(3)	4388.5(11)	46.0(7)
C(23)	4785(3)	877(3)	3772.2(12)	45.7(7)
C(33)	3466(3)	1568(3)	4430.7(11)	51.2(7)
Li	5731(4)	5780(4)	2926.1(18)	35.1(9)
O(1)	7036.5(15)	5362.4(19)	3597.9(7)	41.2(4)
C(1A)	7773(3)	4027(3)	3677.1(13)	52.4(7)
C(2A)	8673(4)	4275(6)	4250(2)	122(2)
C(3A)	8676(3)	5877(5)	4397.1(17)	84.3(12)
C(4A)	7481(3)	6433(3)	4084.5(12)	53.1(7)
C(1B)	1157(7)	5427(7)	101(6)	145(3)
C(2B)	457(11)	5379(7)	-470(4)	140(3)
C(3B)	682(10)	5013(7)	580(3)	136(2)

3.3. Tetramagnesium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-bis-[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **18**

Kristallographische Daten

$\text{C}_{72}\text{H}_{166}\text{Mg}_4\text{P}_6\text{Si}_6$, $M_r = 1483.64$, Kristallabmessungen $0.40 \times 0.40 \times 0.30 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14)^[187], $T = 183(2) \text{ K}$, $a = 1395.1(1)$, $b = 1426.9(1)$, $c = 2420.9(2) \text{ pm}$, $\beta = 102.415(1)^\circ$, $V = 4.7066(6) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.047 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.251 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1640$, Messbereich $4.1^\circ < 2\theta < 58.1^\circ$, 26700 gemessene Reflexe, 9013 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0808$), numerische Absorptionskorrektur ($T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.906/0.928$), keine Restraints, 406 Parameter, 7189 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, wR_2 (alle Daten) = 0.1750, R_1 (alle Daten) = 0.0770, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1569, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0611, Gütefaktor $s = 1.026$, Restelektronendichte $644/-736 \text{ e nm}^{-3}$.

Diffraktometer

Siemens P4 mit SMART-CCD-Flächenzähler (Dipl.-Chem. M. Warchhold)

Das Tabellenwerk zu den Ortskoordinaten und Auslenkungsparametern der Atome von Tetramagnesium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **18** kann über das Internet <http://pubs.acs.org> unter der Hinterlegungsnummer IC000038C angefordert werden.

3.4. Tetrakis[(tetrahydrofuran-*O*)magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **28**

Kristallographische Daten

$C_{68}H_{148}Mg_4O_5P_4Si_4$, $M_r = 1379.34$, Kristallabmessungen $0.25 \times 0.20 \times 0.20 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14)^[187], $T = 200(2) \text{ K}$, $a = 1345.41(1)$, $b = 2612.3(1)$, $c = 2453.9(2) \text{ pm}$, $\beta = 96.53(1)^\circ$, $V = 8.569(1) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.069 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.214 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 3040$, Messbereich $3.0^\circ < 2\theta < 44.7^\circ$, 45003 gemessene Reflexe, 10756 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0409$), keine Absorptionskorrektur, keine Restraints, 766 Parameter, 8132 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, wR_2 (alle Daten) = 0.1515, R_1 (alle Daten) = 0.0720, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1431, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0542, Gütefaktor $s = 1.067$, Restelektronendichte $752/-476 \text{ e nm}^{-3}$.

Diffraktometer

Stoe IPDS mit Flächendetektor (Dr. P. Mayer)

Das Tabellenwerk zu den Ortskoordinaten und Auslenkungsparametern der Atome von Tetrakis[(tetrahydrofuran-*O*)magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **28** kann über das Internet <http://pubs.acs.org> unter der Hinterlegungsnummer IC000038C angefordert werden.

3.5. Hexakis[magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **26**

Kristallographische Daten

$C_{78}H_{168}Mg_6P_6Si_6$, $M_r = 1606.35$, Kristallabmessungen $0.30 \times 0.30 \times 0.25 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14)^[187], $T = 173(2) \text{ K}$, $a = 1359.4(1)$, $b = 2317.7(2)$, $c = 1635.1(1) \text{ pm}$, $\beta = 104.59(1)^\circ$, $V = 4.9856(6) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.070 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.253 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1764$, Messbereich $4.4^\circ < 2\theta < 51.8^\circ$, 41481 gemessene Reflexe, 9625 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0352$), keine Absorptionskorrektur, keine Restraints, 459 Parameter, 7725 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, wR_2 (alle Daten) = 0.2263, R_1 (alle Daten) = 0.0896, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.2139, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0756, Gütefaktor $s = 1.026$, Restelektronendichte $1225/-620 \text{ e nm}^{-3}$.

Diffraktometer

Stoe IPDS mit Flächendetektor (PD Dr. A. Pfitzner)

Das Tabellenwerk zu den Ortskoordinaten und Auslenkungsparametern der Atome von Hexakis[magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **26** kann über das Internet <http://pubs.acs.org> unter der Hinterlegungsnummer IC9810485 angefordert werden.

3.6. Tetrakis[(benzonitril-*N*)hexakis[magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **31**

Kristallographische Daten

$C_{142}H_{230}Mg_6N_4P_6Si_6$, $M_r = 2493.56$, Kristallabmessungen $0.45 \times 0.26 \times 0.07 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2)^[187], $T = 200(3) \text{ K}$, $a = 1543.23(10)$, $b = 1574.99(12)$, $c = 1775.54(13) \text{ pm}$, $\alpha = 84.686(9)^\circ$, $\beta = 108.052(8)^\circ$, $\gamma = 110.778(8)^\circ$, $V = 3.8356(5) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.080 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.187 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1356$, Messbereich $3.5^\circ < 2\theta < 51.8^\circ$, 30107 gemessene Reflexe, 13904 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0513$), numerische Absorptionskorrektur ($T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.941/0.987$), 21 Restraints, 604 Parameter, 9141 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, wR_2 (alle Daten) = 0.1965, R_1 (alle Daten) = 0.0958, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1805, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0633, Gütefaktor $s = 0.971$, Restelektronendichte $849/-910 \text{ e nm}^{-3}$.

Diffraktometer

Stoe IPDS mit Flächendetektor (Dr. P. Mayer)

Tabelle III-3: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^7$) für Tetrakis[(benzonitril-*N*)hexakis[magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silyl]phosphandiid] **31**. $U_{\text{(eq)}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U_{\text{(eq)}}$
Mg(1)	10382.6(8)	6413.5(7)	4315.3(7)	22.5(3)
Mg(2)	8203.2(8)	5000.8(7)	4043.5(7)	20.6(3)
N(2)	6794(2)	4855(2)	3241.0(19)	31.4(7)
C(2)	6029(3)	4762(2)	2843(2)	32.1(9)
C(132)	5050(3)	4649(3)	2364(2)	40.2(10)
C(142)	4667(4)	4185(4)	1659(3)	71.6(17)
C(152)	3713(5)	4097(5)	1219(4)	95(2)
C(162)	3204(4)	4462(6)	1489(4)	104(3)
C(172)	3591(5)	4932(7)	2194(4)	115(3)
C(182)	4536(4)	5040(6)	2643(3)	86(2)
Mg(3)	9432.7(8)	3684.0(7)	3847.0(7)	21.7(3)
N(3)	8757(2)	2604(2)	2960.3(19)	31.5(7)
C(3)	8288(3)	2007(2)	2534(2)	31.5(8)
C(133)	7676(3)	1245(3)	2001(2)	38.4(10)
C(143)	7669(5)	401(3)	2216(3)	83(2)
C(153)	7060(6)	-337(4)	1713(4)	106(3)
C(163)	6471(5)	-206(4)	1005(4)	79.4(19)
C(173)	6473(5)	653(4)	790(4)	89(2)
C(183)	7077(5)	1378(4)	1295(3)	79(2)
P(1)	9425.9(7)	5220.8(6)	3261.7(5)	22.3(2)
P(2)	9118.6(6)	6390.5(5)	4977.6(5)	20.0(2)
P(3)	8133.5(6)	3438.3(5)	4555.8(6)	23.3(2)
Si(1)	9362.2(7)	5530.7(6)	2005.3(5)	25.3(2)
C(11)	10302(3)	5121(3)	1761(2)	35.6(9)
C(21)	10546(4)	5526(4)	997(3)	53.7(12)
C(31)	11260(3)	5385(3)	2438(3)	47.1(11)
C(41)	9945(4)	4089(3)	1674(3)	53.4(12)
C(51)	9673(3)	6836(3)	1837(2)	35.9(9)
C(61)	10770(3)	7333(3)	2192(3)	48.4(11)
C(71)	9174(4)	7237(3)	2259(3)	46.7(11)
C(81)	9402(4)	7096(3)	950(3)	51.0(12)
C(91)	8051(3)	4883(3)	1330(2)	37.4(10)
C(101)	7655(3)	3931(3)	1630(3)	46.1(11)
C(111)	7350(3)	5373(3)	1354(3)	50.8(12)
C(121)	7993(4)	4800(4)	457(2)	55.6(13)
Si(2)	8297.9(7)	7288.6(6)	5038.0(6)	21.7(2)
C(12)	7877(3)	7802(2)	3999(2)	31.7(9)
C(22)	7456(3)	7073(3)	3338(2)	36.3(9)
C(32)	8741(3)	8537(2)	3805(3)	41.3(10)
C(42)	7093(3)	8224(3)	3930(3)	46.4(11)
C(52)	7177(3)	6554(2)	5389(2)	31.3(8)
C(62)	6704(3)	7112(3)	5686(3)	46.5(11)
C(72)	7463(3)	5930(3)	6061(3)	37.8(9)
C(82)	6384(3)	5932(3)	4718(3)	39.7(10)
C(92)	9131(3)	8278(2)	5801(2)	29.2(8)
C(102)	10141(3)	8670(2)	5691(2)	33.1(9)
C(112)	9252(3)	7924(3)	6654(2)	36.4(9)
C(122)	8750(3)	9074(3)	5749(3)	44.9(11)
Si(3)	6883.6(6)	2239.1(6)	4679.3(6)	21.5(2)
C(13)	6369(3)	2527(3)	5457(3)	35.2(9)
C(23)	5376(3)	1839(3)	5478(3)	44.1(11)

	x	y	z	U(eq)
C(33)	6273(3)	3465(3)	5322(4)	56.2(14)
C(43)	7079(3)	2574(4)	6283(3)	52.5(12)
C(53)	7351(3)	1222(2)	5030(2)	29.4(8)
C(63)	6675(3)	452(3)	5394(3)	45.4(11)
C(73)	7476(3)	826(2)	4334(3)	40.2(10)
C(83)	8366(3)	1527(2)	5643(3)	36.2(9)
C(93)	5862(3)	1918(2)	3664(2)	32.5(9)
C(103)	5289(3)	2577(3)	3495(3)	51.2(13)
C(113)	6298(3)	1994(4)	2983(3)	51.1(12)
C(123)	5111(3)	953(3)	3631(3)	42.3(10)
C(14)	5888(6)	7270(5)	468(5)	98(2)
C(24)	6807(5)	7659(4)	581(4)	83.8(18)
C(34)	7054(8)	8252(6)	-17(6)	139(3)
C(44)	6243(7)	8333(6)	-690(6)	125(3)
C(54)	5403(8)	7867(7)	-621(6)	132(3)
C(64)	5120(8)	7364(7)	-117(6)	136(3)
C(74)	5532(10)	6707(9)	991(8)	208(6)
C(15)	776(9)	1026(11)	1393(10)	234(3)
C(25)	1392(11)	1829(10)	1508(10)	234(3)
C(35)	2280(11)	1811(10)	2038(10)	234(3)
C(45)	2351(11)	975(12)	2415(10)	234(3)
C(55)	1548(13)	305(11)	2226(10)	234(3)
C(65)	712(11)	240(10)	1810(10)	234(3)
C(75)	-171(6)	911(5)	1063(4)	234(3)
C(16)	5863(6)	1343(5)	-1965(4)	249(3)
C(26)	6528(6)	903(5)	-1636(4)	249(3)
C(36)	7358(6)	1317(5)	-1021(4)	249(3)
C(46)	7523(6)	2171(5)	-735(4)	249(3)
C(56)	6858(6)	2610(5)	-1065(4)	249(3)
C(66)	6028(6)	2196(5)	-1680(4)	249(3)
C(76)	4944(9)	1047(9)	-2445(9)	249(3)

3.7. 1,3,5-Triphenyl-1,3,5-triazinan-2,4,6-trion **34**

Kristallographische Daten

$\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$, $M_r = 449.49$, Kristallabmessungen $0.35 \times 0.25 \times 0.20 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15)^[187], $T = 200(2) \text{ K}$, $a = 1384.54(16)$, $b = 1363.06(18)$, $c = 1260.88(14) \text{ pm}$, $\beta = 96.672(14)^\circ$, $V = 2.3634(5) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.263 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.083 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 944$, Messbereich $5.5^\circ < 2\theta < 56.1^\circ$, 5171 gemessene Reflexe, 2128 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0627$), keine Absorptionskorrektur, keine Restraints, 161 Parameter, 1397 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, wR_2 (alle Daten) = 0.1491, R_1 (alle Daten) = 0.0805, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1368, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0529, Gütefaktor $s = 0.990$, Restelektronendichte $322/-226 \text{ e nm}^{-3}$.

Diffraktometer

Stoe IPDS mit Flächendetektor (Dr. H. Piotrowski)

Tabelle III-4: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^7$) für 1,3,5-Triphenyl-1,3,5-triazinan-2,4,6-trion **34**. $U_{\text{(eq)}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	10000	1139.3(17)	2500	27.2(5)
C(11)	10000	84(2)	2500	26.7(6)
C(21)	9593.9(15)	-424.5(16)	1602.3(11)	34.0(5)
C(31)	9595.8(17)	-1429.9(17)	1604.0(13)	40.7(5)
C(41)	10000	-1945(3)	2500	44.4(8)
C(2)	9564.4(14)	1625.0(15)	3297.5(11)	28.2(4)
O(2)	9169.5(12)	1187.4(12)	3958.3(9)	38.8(4)
N(3)	9626.6(12)	2634.8(13)	3285.7(9)	29.0(4)
C(13)	9298.0(15)	3174.2(15)	4174.5(11)	28.0(4)
C(23)	9999.2(17)	3547.7(17)	4939.6(12)	34.8(5)
C(33)	9700.1(18)	4070.5(18)	5787.1(13)	42.1(6)
C(43)	8735(2)	4201(2)	5869.2(14)	49.3(7)
C(53)	8041(2)	3809(2)	5105.5(18)	53.1(7)
C(63)	8331.6(17)	3297(2)	4245.1(15)	42.6(6)
C(4)	10000	3186(2)	2500	28.3(6)
O(4)	10000	4065.4(17)	2500	42.3(6)
C(1A)	7791(3)	8336(6)	4717(5)	140(3)
C(2A)	7604(4)	8231(8)	5691(6)	160(3)
C(3A)	7819(6)	7955(12)	3822(8)	243(8)
C(4A)	7378(7)	8205(18)	6564(6)	186(10)

3.8. Tetrakis[(tetrahydrofuran-*O*)magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silyl-arsandiid] **29**

Kristallographische Daten

$\text{C}_{64}\text{H}_{140}\text{As}_4\text{Mg}_4\text{O}_4\text{Si}_4$, $M_r = 1483.04$, Kristallabmessungen $0.30 \times 0.15 \times 0.10 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe Pn (Nr. 7)^[187], $T = 200(2) \text{ K}$, $a = 1559.98(2)$, $b = 1329.620(10)$, $c = 1978.71(2) \text{ pm}$, $V = 4.10420(7) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.200 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.741 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1584$, Messbereich $2.0^\circ < 2\theta < 55.0^\circ$, 19073 gemessene Reflexe, 6917 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0309$), numerische Absorptionskorrektur ($T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.608/0.829$), Flack-Parameter $0.05(2)$, 2 Restraints, 381 Parameter, 6726 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, wR_2 (alle Daten) = 0.1867, R_1 (alle Daten) = 0.0726, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1843, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0705, Gütefaktor $s = 1.045$, Restelektronendichte $782/-472 \text{ e nm}^{-3}$.

Diffraktometer

Stoe IPDS mit Flächendetektor (Dr. P. Mayer)

Tabelle III-5: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^7$) für Tetrakis[(tetrahydrofuran-*O*)magnesium- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **29**. $U_{(\text{eq})}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U_{(\text{eq})}$
As(1)	2689.6(9)	3119.8(10)	9611.6(6)	48.6(4)
Si(1)	2525(3)	3784(3)	8543.7(19)	52.3(10)
C(11)	1578(14)	3103(15)	8100(11)	96(6)
C(21)	3564(13)	3525(16)	8036(10)	90(6)
C(31)	2267(14)	5192(16)	8577(11)	100(6)
C(41)	1766(16)	1975(17)	8037(13)	119(7)
C(51)	820(02)	3080(03)	8445(17)	171(12)
C(61)	1300(03)	3680(03)	7416(19)	193(14)
C(71)	3835(17)	2430(19)	8005(13)	126(8)
C(81)	3420(03)	3670(03)	7250(19)	204(16)
C(91)	4200(02)	4200(03)	8343(18)	183(13)
C(101)	1510(02)	5340(03)	8969(16)	165(11)
C(111)	2580(03)	5860(03)	7893(19)	200(14)
C(121)	2960(02)	5770(03)	9050(18)	174(12)
As(2)	2690.8(9)	3120.7(10)	11620.9(6)	48.8(4)
Si(2)	2526(3)	3787(3)	12689.8(18)	51.8(10)
C(12)	1588(13)	3102(14)	13152(10)	86(5)
C(22)	3588(13)	3556(15)	13181(10)	88(5)
C(32)	2253(13)	5206(16)	12628(10)	93(6)
C(42)	1790(18)	2008(19)	13235(14)	132(8)
C(52)	840(02)	3180(02)	12769(16)	161(11)
C(62)	1380(02)	3610(03)	13839(17)	175(12)
C(72)	3920(02)	2490(02)	13197(16)	151(10)
C(82)	3460(03)	3620(03)	13960(02)	211(16)
C(92)	4240(02)	4080(03)	12870(18)	186(13)
C(102)	1500(18)	5420(02)	12317(14)	138(9)
C(112)	3020(02)	5740(02)	12248(17)	161(11)
C(122)	1880(02)	5720(02)	13275(15)	150(10)
As(3)	1852.0(8)	732.9(9)	10616.2(7)	48.2(4)
Si(3)	761(2)	-439(3)	10618.3(19)	43.2(9)
C(13)	81(14)	-327(17)	9836(10)	99(6)
C(23)	72(13)	-300(16)	11416(10)	94(6)
C(33)	1260(03)	-1750(03)	10820(02)	172(12)
C(43)	-715(16)	-911(19)	9728(13)	121(8)
C(53)	680(03)	-470(03)	9190(02)	214(16)
C(63)	90(03)	710(04)	9570(02)	250(02)
C(73)	-716(16)	-930(02)	11454(13)	126(8)
C(83)	760(03)	-800(03)	12024(19)	201(15)
C(93)	470(03)	350(04)	11980(02)	233(19)
C(103)	1470(05)	-1750(05)	11570(03)	320(03)
C(113)	1990(02)	-2020(02)	10581(18)	167(12)
C(123)	620(03)	-2810(04)	10690(03)	270(02)
As(4)	4354.2(8)	1379.2(10)	10616.5(8)	49.4(4)
Si(4)	5817(2)	1125(3)	10619(2)	48.3(9)
C(14)	6117(10)	-276(12)	10606(8)	64(4)
C(24)	6310(14)	1725(16)	9824(10)	94(6)
C(34)	6334(15)	1783(17)	11427(11)	101(6)
C(44)	7010(02)	-690(03)	10940(19)	204(16)
C(54)	5540(03)	-870(04)	11150(03)	270(02)
C(64)	5570(03)	-840(03)	10220(02)	217(17)
C(74)	7346(19)	1720(02)	9826(16)	149(10)

	x	y	z	U(eq)
C(84)	5950(02)	1400(03)	9236(16)	164(11)
C(94)	6160(04)	3000(04)	9910(03)	280(03)
C(104)	7230(02)	1700(02)	11563(17)	160(11)
C(114)	5960(02)	1180(03)	12097(18)	185(13)
C(124)	5850(03)	2720(04)	11590(03)	280(02)
Mg(1)	3791(3)	3262(3)	10617(2)	44.0(11)
O(15)	4482(7)	4555(7)	10613(5)	64(3)
C(15)	4939(17)	5104(19)	10057(13)	128(8)
C(25)	4700(02)	6220(02)	10253(15)	153(10)
C(35)	4700(02)	6190(02)	10969(15)	150(10)
C(45)	4912(18)	5100(02)	11170(13)	130(8)
Mg(2)	1646(3)	2695(3)	10620(2)	47.9(11)
O(16)	499(7)	3417(8)	10610(5)	70(3)
C(16)	490(03)	4510(03)	10660(02)	204(15)
C(26)	-441(19)	4940(02)	10589(16)	145(9)
C(36)	-860(03)	3960(03)	10450(02)	203(15)
C(46)	-360(03)	3420(04)	10990(02)	230(19)
Mg(3)	3070(3)	1206(3)	9751(2)	45.5(11)
O(17)	3300(7)	131(8)	9024(5)	75(3)
C(17)	2793(15)	-210(17)	8410(11)	105(6)
C(27)	3125(18)	-1270(02)	8267(14)	129(8)
C(37)	3866(19)	-1390(02)	8721(14)	134(9)
C(47)	3490(03)	-890(03)	9370(02)	224(17)
Mg(4)	3066(3)	1206(3)	11482(2)	45.0(11)
O(18)	3291(7)	136(8)	12201(5)	73(3)
C(18)	2854(15)	-181(17)	12836(11)	108(6)
C(28)	3134(19)	-1270(02)	12991(15)	138(9)
C(38)	3840(02)	-1370(02)	12538(17)	159(11)
C(48)	4060(04)	-10(04)	12690(03)	290(03)

3.9. Bis(tetrahydrofuran-*O*)tricalcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **17**

Kristallographische Daten

$C_{75}H_{172}Ca_3N_2O_2P_4Si_8$, $M_r = 1602.99$, Kristallabmessungen $0.24 \times 0.18 \times 0.09 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14)^[187], $T = 200(3) \text{ K}$, $a = 1291.5(1)$, $b = 3327.4(3)$, $c = 2389.9(2) \text{ pm}$, $\beta = 100.154(9)^\circ$, $V = 10.109(2) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.052 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.359 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 3536$, Messbereich $3.4^\circ < 2\theta < 48.1^\circ$, 31805 gemessene Reflexe, 15068 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.1430$), numerische Absorptionskorrektur ($T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.936/0.973$), keine Restraints, 794 Parameter, 5752 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, wR_2 (alle Daten) = 0.2111, R_1 (alle Daten) = 0.1762, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1787, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0797, Gütefaktor $s = 0.797$, Restelektronendichte $783/-693 \text{ e nm}^{-3}$.

Diffraktometer

Stoe IPDS mit Flächendetektor (Dr. P. Mayer)

Das Tabellenwerk zu den Ortskoordinaten und Auslenkungsparametern der Atome von Bis(tetrahydrofuran-*O*)tricalcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **17** kann beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter der Hinterlegungsnummer CCDC-145138 angefordert werden. ^[188]

3.10. Bis(tetrahydrofuran-*O*)hexacalcium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **19**

Kristallographische Daten

C₁₄₀H₂₇₂Ca₆O₂P₈Si₈, $M_r = 2700.60$, Kristallabmessungen 0.42 x 0.16 x 0.10 mm³, monoklin, Raumgruppe C2/*c* (Nr. 15) ^[187], $T = 200(3)$ K, $a = 3569.3(3)$, $b = 1407.48(6)$, $c = 3537.8(3)$ pm, $\beta = 113.453(9)^\circ$, $V = 16.305(2)$ nm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.100$ g cm⁻³, $\mu = 0.376$ mm⁻¹, $F(000) = 5920$, Messbereich $2.0^\circ < 2\theta < 48.0^\circ$, 24311 gemessene Reflexe, 11015 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0640$), numerische Absorptionskorrektur ($T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.932/0.965$), keine Restraints, 741 Parameter, 6353 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, wR_2 (alle Daten) = 0.1333, R_1 (alle Daten) = 0.1046, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1165, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0894, Gütefaktor $s = 0.894$, Restelektronendichte 610/-354 e nm⁻³.

Diffraktometer

Stoe IPDS mit Flächendetektor (Dr. P. Mayer)

Das Tabellenwerk zu den Ortskoordinaten und Auslenkungsparametern der Atome von Bis(tetrahydrofuran-*O*)tricalcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **19** kann beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter der Hinterlegungsnummer CCDC-145137 angefordert werden. ^[188]

3.11. Tris(tetrahydrofuran-*O*)pentacalcium-bis[tri(*tert*-butyl)silylarsanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **23a**

Kristallographische Daten

C₉₆H₁₉₈As₆Ca₅O₃Si₆, $M_r = 2219.00$, Kristallabmessungen 0.13 x 0.10 x 0.10 mm³, monoklin, Raumgruppe C2 (Nr. 5) ^[187], $T = 200(2)$ K, $a = 2567.05(18)$, $b = 1670.24(7)$, $c = 1414.83(9)$ pm, $\beta = 99.133(8)^\circ$, $V = 5.9808(6)$ nm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.232$ g cm⁻³, $\mu = 1.971$ mm⁻¹, $F(000) = 2360$, Messbereich $3.9^\circ < 2\theta < 51.7^\circ$, 18643 gemessene Reflexe,

10778 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0365$), numerische Absorptionskorrektur ($T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.760/0.838$), Flack-Parameter 0.484(8), 1 Restraint, 552 Parameter, 8112 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, wR_2 (alle Daten) = 0.0735, R_1 (alle Daten) = 0.0565, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0697, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0376, Gütefaktor $s = 0.870$, Restelektronendichte 901/-748 e nm⁻³.

Diffraktometer

Stoe IPDS mit Flächendetektor (Dr. H. Piotrowski)

Tabelle III-6: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^7$) für Tris(tetrahydrofuran-*O*)pentacalcium-bis[tri(*tert*-butyl)silylarsanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **23a**. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
As(1)	-845.9(2)	4374.6(4)	8207.0(3)	39.8(1)
Si(1)	-1351.0(5)	5039.9(9)	6927.7(8)	30.9(3)
C(11)	-1919(2)	4338(5)	6374(4)	62.4(17)
C(111)	-2194(3)	3964(5)	7154(6)	87(3)
C(211)	-1731(4)	3655(5)	5822(5)	97(3)
C(311)	-2353(3)	4807(6)	5682(6)	122(4)
C(21)	-1617(3)	6008(5)	7415(5)	69.6(19)
C(121)	-1816(4)	6629(5)	6579(6)	109(3)
C(221)	-1200(3)	6446(4)	8120(5)	86(2)
C(321)	-2079(3)	5838(6)	7964(7)	122(4)
C(31)	-882(3)	5242(5)	6040(4)	78(3)
C(131)	-545(3)	4464(6)	5927(5)	96(3)
C(231)	-487(3)	5908(6)	6404(5)	97(3)
C(331)	-1151(4)	5482(6)	5039(4)	113(3)
As(2)	562.8(1)	3009.0(3)	9291.3(3)	23.2(1)
Si(2)	1255.3(5)	3260.5(8)	8457.5(8)	26.0(3)
C(12)	1300.0(18)	4395(4)	8181(3)	40.8(12)
C(112)	1653(2)	4580(4)	7430(4)	50.9(15)
C(212)	1519(2)	4864(4)	9101(4)	50.7(14)
C(312)	755(2)	4753(4)	7831(4)	50.1(15)
C(22)	1914.7(17)	2900(3)	9240(3)	35.0(12)
C(122)	2417.2(19)	3170(4)	8868(4)	50.3(15)
C(222)	1932.9(19)	1989(4)	9289(3)	45.8(14)
C(322)	1947(2)	3187(4)	10279(3)	45.2(15)
C(32)	1134(2)	2648(3)	7255(3)	41.3(13)
C(132)	696(2)	3068(5)	6523(3)	59.0(17)
C(232)	923(2)	1825(4)	7392(3)	49.2(15)
C(332)	1628(3)	2562(4)	6767(4)	58.5(17)
As(3)	-520.1(2)	951.4(3)	8734.1(3)	40.2(1)
Si(3)	-1077.4(5)	488.1(9)	7430.6(8)	31.6(3)
C(13)	-1148(2)	-662(4)	7490(4)	59.5(16)
C(113)	-1239(4)	-941(5)	8476(6)	103(3)
C(213)	-1616(6)	-980(6)	6756(9)	220(9)
C(313)	-663(5)	-1085(6)	7338(9)	153(5)
C(23)	-802(2)	799(5)	6274(3)	61.0(19)
C(123)	-238(3)	503(5)	6317(5)	86(3)
C(223)	-1134(3)	458(7)	5339(4)	126(4)
C(323)	-775(4)	1691(6)	6176(6)	135(4)
C(33)	-1776(2)	960(4)	7459(4)	55.0(15)

	x	y	z	U(eq)
C(133)	-2013(2)	677(5)	8307(5)	71(2)
C(233)	-2165(3)	854(8)	6564(5)	140(5)
C(333)	-1719(3)	1875(6)	7662(7)	120(3)
Ca(1)	0	4430.9(9)	10000	27.0(3)
O(1)	0	5851(3)	10000	51.7(14)
C(1)	-253(3)	6338(4)	10622(5)	70.2(19)
C(2)	-175(5)	7168(6)	10335(7)	132(4)
Ca(3)	586.5(4)	1186.1(6)	9284.8(7)	33.5(3)
O(2)	1067.0(16)	106(3)	8804(3)	63.0(12)
C(3)	790(3)	-619(8)	8681(10)	180(6)
C(4)	1192(6)	-1292(7)	8843(10)	161(5)
C(5)	1646(4)	-902(7)	8620(11)	152(5)
C(6)	1591(4)	-101(7)	8761(13)	193(7)
Ca(2)	-566.7(4)	2691.7(6)	8657.2(6)	29.2(2)
C(1A)	4284(5)	2163(7)	3140(7)	112(3)
C(2A)	4511(5)	2740(8)	3678(8)	128(4)
C(3A)	4253(5)	3216(10)	4160(9)	188(7)
C(4A)	3724(6)	3105(11)	4116(10)	185(7)
C(5A)	3465(5)	2536(8)	3574(10)	127(4)
C(6A)	3733(6)	2070(6)	3050(8)	129(4)

3.12. Tris(tetrahydrofuran-*O*)pentacalcium-bis[tri(*tert*-butyl)silylarsanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **23b**

Kristallographische Daten

$C_{91}H_{194}As_6Ca_5O_3Si_6$, $M_r = 2154.92$, Kristallabmessungen $0.40 \times 0.15 \times 0.10 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14)^[187], $T = 200(2) \text{ K}$, $a = 2589.35(16)$, $b = 1735.21(9)$, $c = 2571.97(15) \text{ pm}$, $\beta = 93.355(7)^\circ$, $V = 11.5362(11) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.241 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 2.042 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 4584$, Messbereich $3.2^\circ < 2\theta < 48.0^\circ$, 60914 gemessene Reflexe, 18065 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0664$), numerische Absorptionskorrektur ($T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.585/0.833$), 2 Restraints, 1048 Parameter, 10894 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, wR_2 (alle Daten) = 0.0913, R_1 (alle Daten) = 0.0792, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0785, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0389, Gütefaktor $s = 0.830$, Restelektronendichte $1332/-539 \text{ e nm}^{-3}$.

Diffraktometer

Stoe IPDS mit Flächendetektor (Dr. H. Piotrowski)

Tabelle III-7: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^7$) für Tris(tetrahydrofuran-*O*)pentacalcium-bis[tri(*tert*-butyl)silylarsanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **23b**. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
As(1)	3361.8(2)	3499.8(3)	2201.6(2)	36.3(1)
Si(1)	3791.1(5)	2492.0(7)	1813.1(5)	32.4(3)
C(11)	3280(2)	1923(3)	1397(2)	52.2(15)
C(111)	2990(4)	2448(5)	1008(4)	143(4)
C(211)	2880(4)	1580(6)	1735(4)	156(5)
C(311)	3494(3)	1262(4)	1103(3)	98(3)
C(21)	4104(2)	1856(3)	2369(2)	42.7(13)
C(121)	3725(3)	1623(4)	2757(3)	113(3)
C(221)	4346(3)	1114(4)	2178(3)	91(3)
C(321)	4538(4)	2297(4)	2676(3)	116(3)
C(31)	4311(2)	2911(3)	1380(2)	51.4(16)
C(131)	4075(4)	3389(6)	949(3)	131(4)
C(231)	4662(3)	3470(5)	1692(3)	110(3)
C(331)	4651(4)	2310(4)	1139(4)	162(6)
As(2)	2020.0(1)	4892.5(3)	2339.2(1)	24.8(1)
Si(2)	1559.6(5)	5010.0(8)	1541.3(5)	30.9(3)
C(12)	2030.1(19)	5175(3)	988.6(18)	37.9(12)
C(112)	2256(2)	6001(3)	1015(2)	51.3(15)
C(212)	2491(2)	4629(3)	1040(2)	52.6(15)
C(312)	1781(2)	5065(3)	434.0(19)	52.7(15)
C(22)	1086(2)	5897(3)	1575(2)	48.8(14)
C(122)	1359(2)	6596(3)	1831(3)	64.3(18)
C(222)	856(2)	6159(4)	1033(2)	73(2)
C(322)	636(2)	5707(4)	1910(2)	63.0(17)
C(32)	1168(2)	4073(3)	1400.9(19)	43.8(13)
C(132)	728(2)	4147(4)	967(2)	70(2)
C(232)	910(2)	3778(3)	1891(2)	54.3(15)
C(332)	1524(2)	3422(3)	1252(2)	61.9(17)
As(3)	1685.0(2)	3241.2(3)	3592.2(2)	40.4(1)
Si(3)	1559.0(5)	1921.7(8)	3577.7(5)	36.7(3)
C(13)	2179(2)	1407(3)	3877(2)	50.9(15)
C(113)	2623(2)	1465(4)	3514(3)	83(2)
C(213)	2093(3)	547(4)	3999(3)	75(2)
C(313)	2368(2)	1791(4)	4394(3)	69.8(18)
C(23)	1426(2)	1606(3)	2850(2)	53.6(15)
C(123)	881(2)	1840(4)	2638(2)	65.8(17)
C(223)	1801(3)	2022(4)	2492(2)	73(2)
C(323)	1485(3)	738(4)	2763(3)	93(2)
C(33)	963(2)	1656(3)	3971(2)	54.2(16)
C(133)	745(3)	849(4)	3861(3)	87(2)
C(233)	519(2)	2236(4)	3846(3)	76(2)
C(333)	1093(3)	1724(4)	4555(2)	77(2)
As(4)	2914.8(2)	6919.4(3)	2483.5(2)	41.3(1)
Si(4)	3133.7(6)	8199.8(7)	2321.8(5)	36.9(3)
C(14)	3645(2)	8222(3)	1806(2)	53.6(15)
C(114)	3489(3)	7717(4)	1334(3)	95(3)
C(214)	4164(3)	7887(4)	2035(3)	94(3)
C(314)	3770(3)	9035(4)	1604(3)	86(2)
C(24)	3412(3)	8597(3)	2975(2)	71(2)
C(124)	3764(4)	7970(5)	3256(3)	112(3)
C(224)	3753(4)	9318(4)	2947(3)	122(4)

	x	y	z	U(eq)
C(324)	2988(4)	8749(5)	3353(3)	109(3)
C(34)	2518(3)	8741(3)	2061(3)	70.1(19)
C(134)	2367(4)	8523(6)	1497(3)	129(4)
C(234)	2061(3)	8570(4)	2392(3)	93(3)
C(334)	2610(3)	9632(4)	2082(4)	116(3)
As(5)	2986.0(1)	4880.3(3)	3479.0(1)	25.7(1)
Si(5)	3703.9(5)	4825.2(8)	4061.5(5)	28.9(3)
C(15)	3792(2)	3762(3)	4300(2)	43.4(13)
C(115)	4310(3)	3592(4)	4605(3)	81(2)
C(215)	3353(2)	3531(3)	4644(2)	59.8(17)
C(315)	3754(3)	3192(3)	3846(2)	66.0(18)
C(25)	4317.1(18)	5154(3)	3723.5(19)	39.0(12)
C(125)	4487(2)	4544(4)	3338(2)	61.9(17)
C(225)	4792(2)	5310(4)	4104(2)	63.8(18)
C(325)	4211(2)	5895(3)	3409(2)	52.9(15)
C(35)	3589(2)	5497(3)	4650.1(19)	43.4(13)
C(135)	3041(2)	5411(3)	4839(2)	56.0(16)
C(235)	3960(3)	5353(4)	5132(2)	67.6(18)
C(335)	3632(3)	6340(3)	4489(2)	69.2(19)
As(6)	1408.2(2)	5624.6(3)	3819.4(2)	47.9(1)
Si(6)	1141.1(6)	6775.1(10)	4153.8(6)	51.6(4)
C(16)	1749(3)	7324(3)	4461(2)	67.3(19)
C(116)	2217(3)	7250(4)	4113(3)	74(2)
C(216)	1941(3)	6951(5)	4977(2)	89(2)
C(316)	1661(4)	8192(4)	4549(4)	117(3)
C(26)	822(3)	7399(4)	3588(3)	69.9(19)
C(126)	433(3)	6926(5)	3243(3)	98(3)
C(226)	1227(3)	7692(5)	3230(3)	96(3)
C(326)	522(3)	8103(5)	3779(3)	109(3)
C(36)	649(3)	6569(4)	4682(3)	82(2)
C(136)	148(3)	6321(7)	4429(4)	139(4)
C(236)	843(3)	5924(5)	5045(3)	106(3)
C(336)	556(4)	7277(5)	5035(3)	142(4)
Ca(1)	3177.1(3)	5216.9(5)	2346.2(3)	26.2(2)
O(1)	3855.4(13)	5506.6(19)	1802.6(13)	43.8(9)
C(1A)	3805(2)	5558(4)	1242(2)	60.8(17)
C(1B)	4336(3)	5742(6)	1087(3)	111(3)
C(1C)	4674(3)	5716(6)	1492(3)	108(3)
C(1D)	4381(2)	5615(4)	1976(2)	59.5(17)
Ca(3)	2144.5(4)	4478.1(6)	4205.6(4)	39.6(3)
O(3)	1994.7(17)	4208(2)	5082.2(15)	69.6(13)
C(3A)	2015(3)	4673(4)	5535(2)	69.5(19)
C(3B)	1589(3)	4382(6)	5859(3)	105(3)
C(3C)	1360(4)	3745(7)	5576(5)	165(5)
C(3D)	1654(5)	3575(6)	5157(3)	146(5)
Ca(4)	1164.6(4)	4492.1(6)	3035.5(4)	37.1(2)
O(4)	265.1(14)	4350(2)	2998.8(17)	65.1(12)
C(4C)	-452(4)	3775(7)	3284(4)	145(4)
C(41A)	-65(6)	4952(9)	3175(7)	127(6)
C(41B)	-501(5)	4547(6)	3402(5)	84(4)
C(41D)	-61(4)	3749(6)	2843(4)	71(3)
C(42A)	-198(12)	4656(18)	2713(14)	140(12)
C(42B)	-699(9)	4313(14)	2908(9)	118(10)
C(42D)	14(8)	4216(14)	3541(9)	107(9)
Ca(2)	2504.7(4)	3577.6(5)	2898.9(4)	27.7(2)
Ca(5)	2229.8(4)	6067.5(5)	3156.1(4)	31.2(2)
C(1)	5978(5)	5067(9)	388(3)	126(4)

	x	y	z	U(eq)
C(2)	5612(4)	4497(9)	426(3)	121(4)
C(3)	5745(7)	3780(11)	322(4)	167(6)
C(4)	6263(10)	3519(9)	150(5)	209(10)
C(5)	6529(6)	4153(10)	141(4)	150(5)
C(6)	6460(3)	4895(8)	226(3)	105(3)
C(7)	5836(6)	5847(8)	497(4)	197(6)

3.13. Bis(tetrahydrofuran-*O*)hexastrontium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **20**

Kristallographische Daten

$C_{104}H_{236}O_2P_8Si_8Sr_6$, $M_r = 2517.21$, Kristallabmessungen $0.20 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2)^[187], $T = 193(2) \text{ K}$, $a = 1478.19(7)$, $b = 1525.71(7)$, $c = 3412.3(1) \text{ pm}$, $\alpha = 83.364(1)^\circ$, $\beta = 71.51(1)^\circ$, $\gamma = 69.060(1)^\circ$, $V = 7.0493(5) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.186 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 2.450 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 2672$, Messbereich $10.0^\circ < 2\theta < 50.1^\circ$, 36980 gemessene Reflexe, 18989 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.068$), keine Absorptionskorrektur, 65 Restraints, 888 Parameter, 9768 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, wR_2 (alle Daten) = 0.2204, R_1 (alle Daten) = 0.1467, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1928, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0766, Gütefaktor $s = 0.932$, Restelektronendichte $1260/-978 \text{ e nm}^{-3}$.

Diffraktometer

Siemens P4 mit SMART-CCD-Flächenzähler (Dr. T. Seifert)

Das Tabellenwerk zu den Ortskoordinaten und Auslenkungsparametern der Atome von Bis(tetrahydrofuran-*O*)hexastrontium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **20** kann beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter der Hinterlegungsnummer CCDC-136170 angefordert werden.^[188]

3.14. Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)bis[barium-bis(trimethylsilyl)amid-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **10**

Kristallographische Daten

$C_{52}H_{122}Ba_2N_2O_4P_2Si_6$, $M_r = 1344.68$, Kristallabmessungen $0.30 \times 0.20 \times 0.20 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14)^[187], $T = 183(2) \text{ K}$, $a = 1389.57(3)$, $b = 1440.01(3)$, $c = 1931.21(4) \text{ pm}$, $\beta = 107.814(4)^\circ$, $V = 3.6791(1) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.214 \text{ g cm}^{-3}$,

$\mu = 1.241 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1412$, Messbereich $3.0^\circ < 2\theta < 58.6^\circ$, 20540 gemessene Reflexe, 6641 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0209$), Absorptionskorrektur mit dem Programm SADABS ($T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.826/1.000$), keine Restraints, 386 Parameter, 5876 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, wR_2 (alle Daten) = 0.0704, R_1 (alle Daten) = 0.0347, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0672, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0283, Gütefaktor $s = 1.085$, Restelektronendichte 452/-661 e nm⁻³.

Diffraktometer

Siemens P4 mit SMART-CCD-Flächenzähler (Dr. W. Ponikwar)

Das Tabellenwerk zu den Ortskoordinaten und Auslenkungsparametern der Atome von Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)bis[barium-bis(trimethylsilyl)amid-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **10** kann beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter der Hinterlegungsnummer CCDC-111477 angefordert werden. ^[188]

3.15. Bis(tetrahydrofuran-*O*)hexabarium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **21**

Kristallographische Daten

$\text{C}_{119}\text{H}_{250}\text{Ba}_6\text{O}_{2.25}\text{P}_8\text{Si}_8$, $M_r = 3013.71$, Kristallabmessungen $0.30 \times 0.30 \times 0.20 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2/c$ (Nr. 13) ^[187], $T = 173(2) \text{ K}$, $a = 3136.17(3)$, $b = 1454.17(3)$, $c = 3616.84(1) \text{ pm}$, $\beta = 103.275(1)^\circ$, $V = 16.0539(4) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.247 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.626 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 6200$, Messbereich $1.3^\circ < 2\theta < 58.8^\circ$, 90128 gemessene Reflexe, 6200 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0765$), keine Absorptionskorrektur, keine Restraints, 1239 Parameter, 14762 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, wR_2 (alle Daten) = 0.1767, R_1 (alle Daten) = 0.1370, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1067, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0551, Gütefaktor $s = 1.099$, Restelektronendichte 1625/-687 e nm⁻³.

Diffraktometer

Siemens P4 mit SMART-CCD-Flächenzähler (Dr. J. Knizek)

Das Tabellenwerk zu den Ortskoordinaten und Auslenkungsparametern der Atome von Bis(tetrahydrofuran-*O*)hexabarium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **21** kann beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter der Hinterlegungsnummer CCDC-111478 angefordert werden. ^[188]

3.16. Bis(tetrahydrofuran-*O*)hexabarium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylarsanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **25**

Kristallographische Daten

$C_{110}H_{238}As_8Ba_6O_2Si_8$, $M_r = 3241.12$, Kristallabmessungen $0.20 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2)^[187], $T = 200(2) \text{ K}$, $a = 1640.00(15)$, $b = 1950.5(2)$, $c = 2783.0(3) \text{ pm}$, $\alpha = 81.713(14)^\circ$, $\beta = 86.298(13)^\circ$, $\gamma = 71.372(12)^\circ$, $V = 8.3460(16) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.290 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 3.058 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 3252$, Messbereich $2.8^\circ < 2\theta < 44.4^\circ$, 37556 gemessene Reflexe, 19787 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0866$), keine Absorptionskorrektur, keine Restraints, 646 Parameter, 9589 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, wR_2 (alle Daten) = 0.1968, R_1 (alle Daten) = 0.1391, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1676, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0690, Gütefaktor $s = 0.869$, Restelektronendichte $1538/-1183 \text{ e nm}^{-3}$.

Diffraktometer

Stoe IPDS mit Flächendetektor (Dipl.-Chem. G. Kramer)

Tabelle III-8: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^7$) für Bis(tetrahydrofuran-*O*)hexabarium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylarsanid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **25**. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
As(1)	24.0(15)	7626.4(11)	933.6(8)	60.7(7)
As(2)	1377.0(18)	9329.7(11)	2438.5(9)	75.1(8)
As(3)	2703.4(13)	7382.8(9)	1551.8(6)	39.1(5)
As(4)	900.3(13)	7079.7(10)	2515.8(6)	40.7(5)
As(5)	3046.2(12)	4865.2(9)	2120.9(6)	35.2(5)
As(6)	3830.1(13)	5904.0(9)	3039.8(6)	41.0(5)
As(7)	5975.7(15)	4432.9(12)	2138.0(8)	63.6(6)
As(8)	3103.1(16)	3871.0(11)	3744.1(8)	62.9(7)
Ba(1)	685.6(9)	8542.4(6)	1650.9(4)	50.8(4)
Ba(2)	1551.5(8)	6324.0(5)	1551.4(4)	39.3(3)
Ba(3)	2527.0(8)	7591.0(6)	2685.9(4)	45.6(3)
Ba(4)	4279.9(8)	5857.7(6)	1903.3(4)	42.0(3)
Ba(5)	2098.7(8)	5450.9(6)	3095.2(4)	42.3(3)
Ba(6)	4599.7(8)	4085.7(6)	2963.1(4)	42.5(3)
Si(1)	-804(4)	7449(3)	350.7(19)	47.9(15)
C(11)	-557(19)	8018(14)	-249(9)	95(8)
C(21)	-850(02)	8882(17)	-204(12)	145(12)
C(31)	460(02)	7809(17)	-371(11)	142(12)
C(41)	-1180(04)	8100(03)	-620(02)	290(03)
C(51)	-2010(02)	7830(18)	538(12)	127(11)
C(61)	-2110(02)	7378(18)	1001(12)	156(13)
C(71)	-2620(04)	7470(03)	230(02)	340(04)
C(81)	-2300(03)	8590(02)	640(14)	180(16)
C(91)	-445(16)	6394(12)	287(8)	75(7)
C(101)	-530(02)	5932(17)	770(11)	138(12)

	x	y	z	U(eq)
C(111)	470(19)	6136(15)	157(10)	119(10)
C(121)	-780(03)	6190(03)	-174(16)	230(02)
Si(2)	1603(6)	10249(3)	2803(2)	97(3)
C(12)	1810(02)	9922(15)	3480(10)	102(9)
C(22)	2220(02)	9130(18)	3627(12)	160(14)
C(32)	2060(02)	10480(17)	3765(11)	146(12)
C(42)	890(02)	10020(02)	3675(13)	167(14)
C(52)	810(02)	11112(17)	2589(12)	128(11)
C(62)	880(02)	11382(19)	2058(12)	165(14)
C(72)	-150(03)	11070(02)	2723(14)	181(16)
C(82)	930(03)	11800(02)	2838(15)	205(18)
C(92)	2770(02)	10307(17)	2490(11)	112(9)
C(102)	2770(03)	10290(02)	1955(16)	220(02)
C(112)	2860(03)	10950(03)	2651(17)	240(02)
C(122)	3430(03)	9630(02)	2735(14)	189(16)
Si(3)	3357(4)	7861(3)	885.2(19)	48.9(15)
C(13)	2604(14)	8796(10)	622(7)	57(5)
C(23)	1782(15)	8720(12)	424(8)	82(7)
C(33)	2276(15)	9318(12)	1016(8)	79(7)
C(43)	2999(15)	9232(12)	221(7)	75(7)
C(53)	4403(16)	7978(12)	1077(8)	76(7)
C(63)	4994(15)	7290(11)	1384(8)	76(7)
C(73)	4250(02)	8564(17)	1359(11)	145(12)
C(83)	4980(02)	8109(19)	635(12)	160(14)
C(93)	3601(15)	7198(12)	382(8)	70(6)
C(103)	4297(15)	6497(12)	533(8)	79(7)
C(113)	2788(17)	6920(14)	307(9)	102(9)
C(123)	3741(19)	7540(15)	-142(9)	112(9)
Si(4)	-359(4)	7298(3)	2989(2)	51.2(15)
C(14)	-70(15)	7422(11)	3640(7)	64(6)
C(24)	492(13)	7908(10)	3624(7)	62(6)
C(34)	-843(15)	7737(12)	3958(8)	79(7)
C(44)	421(16)	6647(12)	3919(8)	83(7)
C(54)	-798(15)	6459(11)	3037(7)	66(6)
C(64)	-1394(17)	6410(14)	3456(8)	95(8)
C(74)	-70(14)	5725(10)	3110(7)	65(6)
C(84)	-1222(17)	6493(14)	2546(8)	97(8)
C(94)	-1248(15)	8218(12)	2700(8)	69(6)
C(104)	-2158(18)	8335(14)	2925(9)	107(9)
C(114)	-955(16)	8876(12)	2756(8)	84(7)
C(124)	-1302(15)	8221(11)	2155(7)	70(6)
Si(5)	2934(3)	3953(3)	1700.2(17)	38.7(13)
C(15)	1739(12)	3923(9)	1773(6)	44(5)
C(25)	1112(17)	4638(13)	1608(8)	92(8)
C(35)	1518(17)	3721(13)	2273(8)	92(8)
C(45)	1549(19)	3396(15)	1466(10)	114(10)
C(55)	3671(12)	3037(9)	1980(6)	43(5)
C(65)	3553(16)	2855(13)	2513(8)	86(7)
C(75)	3617(17)	2351(13)	1752(9)	96(8)
C(85)	4643(15)	3018(12)	1923(8)	81(7)
C(95)	3206(12)	4164(9)	1021(6)	42(5)
C(105)	2583(17)	4837(13)	783(9)	94(8)
C(115)	4096(18)	4306(15)	962(10)	111(9)
C(125)	3200(02)	3596(15)	689(10)	122(10)
Si(6)	4588(4)	6159(3)	3632.9(17)	44.2(14)

	x	y	z	U(eq)
C(16)	3787(15)	6558(12)	4146(8)	70(6)
C(26)	3108(15)	7237(12)	3971(8)	82(7)
C(36)	4110(03)	6680(02)	4602(14)	197(17)
C(46)	3300(02)	6010(18)	4364(12)	148(12)
C(56)	5222(14)	6820(10)	3323(7)	54(5)
C(66)	4582(15)	7571(11)	3114(8)	79(7)
C(76)	5840(03)	6950(02)	3649(13)	184(16)
C(86)	5790(02)	6497(18)	2917(11)	146(12)
C(96)	5439(13)	5254(10)	3892(7)	55(5)
C(106)	5031(14)	4684(11)	4110(7)	70(6)
C(116)	6095(15)	4922(12)	3505(8)	80(7)
C(126)	5997(16)	5330(13)	4331(8)	88(7)
Si(7)	7275(4)	4172(3)	1716(2)	62.8(17)
C(17)	7120(02)	4771(17)	1096(11)	116(10)
C(27)	6360(02)	4763(17)	831(11)	142(12)
C(37)	6950(03)	5610(02)	1153(16)	230(02)
C(47)	7940(02)	4569(16)	726(10)	124(10)
C(57)	7660(03)	3134(19)	1660(13)	139(12)
C(67)	7160(02)	3033(19)	1238(12)	163(14)
C(77)	7470(02)	2676(19)	2087(13)	166(14)
C(87)	8600(03)	2970(02)	1456(15)	201(18)
C(97)	8070(03)	4370(02)	2159(15)	170(15)
C(107)	8810(03)	4570(02)	1868(15)	205(18)
C(117)	8260(02)	3720(02)	2567(13)	172(15)
C(127)	7600(03)	5040(03)	2372(17)	230(02)
Si(8)	2360(4)	3389(3)	4368.5(19)	54.1(16)
C(18)	1733(15)	4137(12)	4737(8)	73(6)
C(28)	1297(17)	4928(13)	4421(9)	99(8)
C(38)	2284(18)	4346(15)	5081(9)	111(9)
C(48)	931(17)	3976(14)	5053(9)	102(8)
C(58)	3162(15)	2628(12)	4788(8)	69(6)
C(68)	3965(16)	2890(13)	4887(8)	88(8)
C(78)	2786(18)	2385(14)	5262(9)	100(8)
C(88)	3558(16)	1956(13)	4520(8)	90(8)
C(98)	1628(16)	3036(13)	4039(8)	78(7)
C(108)	871(17)	3687(13)	3814(9)	100(8)
C(118)	2190(17)	2656(13)	3676(9)	98(8)
C(128)	1240(02)	2517(16)	4388(10)	125(10)
O(1)	-397(14)	9820(8)	1r73(6)	129(8)
C(911)	-760(03)	10390(02)	1512(14)	170(15)
C(912)	-1700(04)	10650(03)	1457(19)	250(02)
C(913)	-1730(03)	10390(02)	1017(14)	161(14)
C(914)	-830(02)	9936(19)	854(12)	146(12)
O(2)	5775(12)	2868(9)	3370(7)	119(7)
C(921)	5480(03)	2290(02)	3597(14)	174(15)
C(922)	5970(04)	2120(03)	4060(02)	270(03)
C(923)	6770(04)	2330(03)	3951(19)	260(02)
C(924)	6700(02)	2702(19)	3397(12)	144(12)
C(1)	8518(19)	3583(14)	4027(12)	220(02)
C(2)	8483(18)	3514(15)	4532(12)	203(18)
C(3)	8717(18)	2830(02)	4802(7)	174(15)
C(4)	8986(19)	2206(13)	4567(12)	230(02)
C(5)	9021(18)	2274(15)	4063(12)	198(18)
C(6)	8787(18)	2960(02)	3793(7)	183(16)

3.17. Tetrakis[zinn(II)- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **30a**

Kristallographische Daten

$C_{55}H_{116}P_4Si_4Sn_4$, $M_r = 1488.48$, Kristallabmessungen $1.00 \times 0.60 \times 0.50 \text{ mm}^3$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19)^[187], $T = 193(2) \text{ K}$, $a = 1532.6(3)$, $b = 2120.2(4)$, $c = 2194.0(5) \text{ pm}$, $V = 7.129(3) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.387 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.572 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 3048$, Messbereich $4.3^\circ < 2\theta < 51.8^\circ$, 61526 gemessene Reflexe, 13501 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0369$), numerische Absorptionskorrektur ($T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.543/0.872$), Flack-Parameter 0.28(4), keine Restraints, 605 Parameter, 9132 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, wR_2 (alle Daten) = 0.1064, R_1 (alle Daten) = 0.0595, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0981, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0360, Gütefaktor $s = 0.920$, Restelektronendichte $756/-725 \text{ e nm}^{-3}$.

Diffraktometer

Stoe IPDS mit Flächendetektor (PD Dr. A. Pfitzner)

Das Tabellenwerk zu den Ortskoordinaten und Auslenkungsparametern der Atome von Tetrakis[zinn(II)- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **30a** kann beim Fachinformationszentrum Karlsruhe unter der Hinterlegungsnummer CSD-408722 angefordert werden.^[189]

3.18. Tetrakis[zinn(II)- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **30b**

Kristallographische Daten

$C_{108}H_{228}P_8Si_8Sn_8$, $M_r = 2948.90$, Kristallabmessungen $0.20 \times 0.20 \times 0.05 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15)^[187], $T = 200(2) \text{ K}$, $a = 2659.83(17)$, $b = 1536.06(7)$, $c = 3409.5(2) \text{ pm}$, $\beta = 91.195(8)^\circ$, $V = 13.9271(14) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.406 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.609 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 6032$, Messbereich $3.1^\circ < 2\theta < 47.9^\circ$, 39605 gemessene Reflexe, 10859 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0522$), numerische Absorptionskorrektur ($T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.776/0.954$), keine Restraints, 631 Parameter, 5392 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, wR_2 (alle Daten) = 0.0540, R_1 (alle Daten) = 0.0707, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0475, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0250, Gütefaktor $s = 0.754$, Restelektronendichte $450/-468 \text{ e nm}^{-3}$.

Diffraktometer

Stoe IPDS mit Flächendetektor (Dr. H. Piotrowski)

Tabelle III-9: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^7$) für Tetrakis[zinn(II)- μ_3 -tri(*tert*-butyl)silyl]phosphandiid] **30b**. $U_{\text{(eq)}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U_{\text{(eq)}}$
Sn(1)	6608.8(1)	2471.8(4)	807.1(1)	28.0(1)
Sn(2)	7073.5(1)	3756.2(3)	1750.8(1)	27.9(1)
Sn(3)	7075.0(1)	1183.6(3)	1748.9(1)	28.5(1)
Sn(4)	5792.3(1)	2465.9(4)	1760.6(1)	27.2(1)
P(1)	7387.9(3)	2469.5(13)	1301.5(3)	23.6(2)
Si(1)	8181.4(3)	2485.3(14)	1082.9(3)	25.3(2)
C(11)	8234(2)	3520(4)	760(2)	37.9(19)
C(111)	8792(2)	3770(4)	680(2)	57(2)
C(211)	7995(2)	4309(3)	957.0(18)	50.0(15)
C(311)	7956.1(19)	3403(4)	365.8(18)	49.2(16)
C(21)	8623.1(11)	2528(5)	1542.9(11)	33.0(9)
C(121)	8637.0(19)	3437(4)	1728.8(17)	45.0(14)
C(221)	9170.7(15)	2269(3)	1441.8(16)	47.8(17)
C(321)	8437.6(19)	1910(4)	1864.2(16)	43.7(14)
C(31)	8274(2)	1425(4)	785(2)	33.2(17)
C(131)	7812.9(19)	1242(4)	511.2(17)	43.9(14)
C(231)	8329(2)	635(3)	1053.4(16)	44.9(14)
C(331)	8745(2)	1477(5)	519.4(19)	52.1(19)
P(2)	6250.1(6)	3605.9(10)	1310.0(5)	22.5(4)
Si(2)	5827.4(6)	4791.3(11)	1097.2(6)	25.1(4)
C(12)	5614(2)	5414(4)	1562(2)	35.0(18)
C(112)	5164.8(19)	4961(4)	1754.8(17)	45.9(14)
C(212)	6036.3(18)	5434(4)	1874.7(16)	43.9(13)
C(312)	5461(2)	6363(4)	1468(2)	48.7(18)
C(22)	5258(2)	4360(4)	787(2)	35.0(18)
C(122)	4855(2)	5078(4)	712(2)	52.8(17)
C(222)	5012.1(17)	3586(3)	985.0(16)	42.9(13)
C(322)	5428(2)	4038(4)	383.4(19)	48.3(17)
C(32)	6288(2)	5476(4)	794(2)	33.8(17)
C(132)	6009(2)	6170(4)	535.4(19)	52.5(17)
C(232)	6596(2)	4896(4)	514.2(17)	43.7(15)
C(332)	6670.4(18)	5948(4)	1054.3(17)	46.7(15)
P(3)	6249.0(6)	1327.9(10)	1307.8(6)	23.6(4)
Si(3)	5844.1(6)	124.4(11)	1098.1(6)	25.0(4)
C(13)	5256(2)	502(4)	797(2)	33.6(17)
C(113)	4851.4(16)	851(4)	1076.6(16)	43.6(13)
C(213)	5375(2)	1263(4)	524.2(18)	43.0(16)
C(313)	5021(2)	-242(4)	551.2(18)	50.1(17)
C(23)	6310(2)	-510(4)	770(2)	41(2)
C(123)	6365(2)	-59(4)	374.3(19)	53.7(17)
C(223)	6841.3(18)	-526(4)	965.1(19)	51.5(16)
C(323)	6149(2)	-1461(4)	699(2)	55.3(18)
C(33)	5668(2)	-526(4)	1561(2)	34.4(18)
C(133)	6123.4(18)	-999(4)	1745.2(17)	45.6(14)
C(233)	5469.0(19)	81(3)	1882.7(15)	40.6(13)
C(333)	5255(2)	-1225(4)	1475(2)	44.6(16)
P(4)	6664.3(3)	2468.7(14)	2147.6(3)	23.7(2)
Si(4)	6690.0(3)	2466.4(15)	2810.4(3)	29.5(2)
C(14)	7394.9(14)	2453(6)	2963.2(12)	44.7(11)
C(114)	7478.8(19)	2701(5)	3405.3(14)	62(2)
C(214)	7627(2)	1559(5)	2893(2)	62.1(19)
C(314)	7696(2)	3111(4)	2723.1(19)	54.1(17)

	x	y	z	U(eq)
C(24)	6348(3)	1418(5)	2973(2)	45(2)
C(124)	6508(2)	627(4)	2732.6(18)	51.7(17)
C(224)	6448(2)	1206(5)	3412.2(18)	58.7(18)
C(324)	5769(2)	1524(5)	2911.9(19)	56.2(18)
C(34)	6350(3)	3512(5)	2976(2)	43.5(19)
C(134)	6678(2)	4321(4)	2908(2)	59.2(19)
C(234)	5860(2)	3674(4)	2735.5(18)	51.3(17)
C(334)	6209(2)	3491(5)	3414.1(18)	62.2(19)
C(1)	3556(3)	3227(5)	471(3)	62(2)
C(2)	3771(2)	2435(7)	476.6(17)	71.1(16)
C(3)	3475(3)	1694(5)	484(2)	61(2)
C(4)	2977(3)	1762(6)	485(3)	74(3)
C(5)	2759.7(19)	2554(7)	476.7(19)	80.4(18)
C(6)	3050(3)	3297(5)	473(3)	68(2)

3.19. (η^6 -Toluol)barium-trizinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **36**

Kristallographische Daten

$C_{62}H_{124}BaP_4Si_4Sn_3$, $M_r = 1599.26$, Kristallabmessungen $0.24 \times 0.22 \times 0.16 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14)^[187], $T = 173(2) \text{ K}$, $a = 1927.35(1)$, $b = 1799.27(2)$, $c = 2201.35(2) \text{ pm}$, $\beta = 93.010(1)^\circ$, $V = 7.6234(1) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.393 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.661 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 3272$, Messbereich $2.1^\circ < 2\theta < 58.5^\circ$, 43963 gemessene Reflexe, 15233 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0326$), Absorptionskorrektur mit dem Programm SADABS ($T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.691/0.777$), keine Restraints, 667 Parameter, 11993 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, wR_2 (alle Daten) = 0.0772, R_1 (alle Daten) = 0.0519, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0649, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0321, Gütefaktor $s = 1.142$, Restelektronendichte $2275/-1329 \text{ e nm}^{-3}$.

Diffraktometer

Siemens P4 mit SMART-CCD-Flächenzähler (Dr. J. Knizek)

Das Tabellenwerk zu den Ortskoordinaten und Auslenkungsparametern der Atome von (η^6 -Toluol)barium-trizinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **36** kann beim Fachinformationszentrum Karlsruhe unter der Hinterlegungsnummer CSD-408723 angefordert werden.^[189]

3.20. Pentakis(tetrahydrofuran-*O*)dibarium-dizinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **37**

Kristallographische Daten

$C_{89}H_{172}Ba_2O_5P_4Si_4Sn_2$, $M_r = 2070.57$, Kristallabmessungen $0.10 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14)^[187], $T = 193(2) \text{ K}$, $a = 1542.70(12)$, $b = 3009.4(3)$, $c = 2277.18(19) \text{ pm}$, $\beta = 99.850(2)^\circ$, $V = 10.4163(15) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.320 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.371 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 4296$, Messbereich $2.3^\circ < 2\theta < 55.3^\circ$, 52371 gemessene Reflexe, 18042 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0856$), Absorptionskorrektur mit dem Programm SADABS ($T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.669/1.000$), keine Restraints, 901 Parameter, 8653 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, wR_2 (alle Daten) = 0.1790, R_1 (alle Daten) = 0.1425, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1390, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0581, Gütefaktor $s = 0.943$, Restelektronendichte $1041/-1217 \text{ e nm}^{-3}$.

Diffraktometer

Siemens P4 mit SMART-CCD-Flächenzähler (Dipl.-Chem. S. Schneiderbauer)

Tabelle III-10: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^7$) für Pentakis(tetrahydrofuran-*O*)dibarium-dizinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **37**. $U_{\text{(eq)}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(83)	-4340(02)	9151(10)	1262(12)	287(16)
C(84)	-3610(02)	9369(10)	1150(14)	210(10)
C(85)	-3500(02)	9283(10)	607(15)	252(14)
C(86)	-2770(02)	9448(11)	387(14)	270(14)
C(87)	-2280(02)	9798(10)	747(14)	257(13)
C(88)	-2640(02)	9919(10)	1237(14)	251(13)
C(89)	-3259(18)	9690(9)	1453(11)	196(9)
C(76)	6885(15)	6544(7)	2014(9)	164(7)
C(77A)	6140(03)	6135(14)	3020(02)	107(15)
C(77)	6561(15)	6363(6)	2520(8)	86(7)
C(78)	6889(11)	6370(5)	3094(6)	110(4)
C(79A)	7260(04)	6601(15)	2510(02)	116(17)
C(79)	6446(17)	6145(7)	3528(10)	105(8)
C(80)	5658(14)	5960(6)	3376(8)	148(6)
C(81A)	5860(03)	6271(12)	1969(18)	87(13)
C(81)	5318(17)	5956(7)	2724(10)	107(8)
C(82)	5730(12)	6128(5)	2358(8)	112(5)
C(69)	-200(02)	5647(10)	4330(14)	309(17)
C(70)	0(02)	5490(11)	3747(14)	236(12)
C(71)	340(17)	5224(9)	3415(12)	204(10)
C(72)	190(17)	5145(8)	2855(12)	209(10)
C(73)	-521(17)	5376(8)	2447(11)	194(9)
C(74)	-942(18)	5707(8)	2781(12)	212(10)

	x	y	z	U(eq)
C(75)	-708(18)	5743(8)	3372(12)	200(9)
Ba(1)	1812.8(4)	7589.9(1)	2488.6(2)	50.6(1)
Ba(2)	411.2(4)	8810.7(1)	2968.6(2)	49.8(1)
Sn(2)	2971.2(5)	8930.7(1)	2693.5(3)	47.6(1)
Sn(1)	2616.9(5)	8363.0(1)	4106.2(2)	46.5(1)
P(1)	2171.6(18)	9170.2(7)	3625.4(9)	45.8(6)
P(2)	1585.1(19)	8588.9(7)	1989.2(9)	50.8(7)
P(3)	3375.9(17)	8145.5(7)	3180.1(9)	45.4(6)
P(4)	1159.1(18)	7932.1(7)	3645.9(10)	49.6(6)
Si(1)	2516.0(19)	9792.4(7)	4170.4(10)	49.1(7)
Si(2)	1300(2)	9023.1(7)	1178.1(10)	49.5(7)
Si(3)	4830.8(18)	8024.2(7)	3371.9(10)	45.8(7)
Si(4)	512(2)	7709.8(8)	4401.5(11)	51.5(7)
O(1)	-949(5)	9406(2)	3056(3)	75(2)
O(2)	-1133(5)	8437(2)	2375(3)	73(2)
O(3)	2555(5)	7198(2)	1592(3)	66(2)
O(4)	288(6)	7114(2)	1828(3)	86(3)
O(5)	2144(8)	6681(2)	2790(4)	106(3)
C(1)	1385(7)	10088(3)	4204(4)	62(3)
C(2)	1010(8)	10305(3)	3594(4)	73(3)
C(3)	1435(8)	10468(3)	4682(4)	79(4)
C(4)	674(7)	9755(3)	4330(4)	67(3)
C(5)	3097(7)	9654(3)	4994(4)	58(3)
C(6)	3862(7)	9332(3)	4999(4)	62(3)
C(7)	2464(8)	9432(4)	5342(4)	79(4)
C(8)	3462(8)	10077(3)	5341(4)	68(3)
C(9)	3234(7)	10182(3)	3770(4)	57(3)
C(10)	2922(7)	10198(3)	3098(4)	62(3)
C(11)	4176(8)	10010(3)	3865(4)	76(3)
C(12)	3292(8)	10672(3)	3997(4)	73(3)
C(13)	1248(8)	9650(3)	1384(4)	61(3)
C(14)	814(8)	9707(3)	1940(4)	70(3)
C(15)	737(8)	9943(3)	886(4)	82(4)
C(16)	2171(7)	9862(3)	1541(4)	68(3)
C(17)	2184(8)	8949(3)	663(4)	70(3)
C(18)	2171(9)	9306(4)	166(4)	85(4)
C(19)	3116(9)	8940(4)	1027(5)	91(4)
C(20)	2056(10)	8489(4)	342(5)	99(5)
C(21)	152(7)	8831(3)	747(4)	59(3)
C(22)	-99(9)	9004(4)	104(4)	82(4)
C(23)	-571(8)	8978(3)	1076(4)	73(3)
C(24)	72(9)	8321(3)	724(4)	89(4)
C(25)	5519(7)	8550(3)	3636(4)	59(3)
C(26)	5091(7)	8820(3)	4076(4)	67(3)
C(27)	5606(7)	8868(3)	3111(4)	68(3)
C(28)	6480(7)	8458(3)	3921(4)	68(3)
C(29)	5136(7)	7797(3)	2621(4)	56(3)
C(30)	4707(8)	8102(3)	2090(4)	69(3)
C(31)	6109(8)	7779(4)	2615(4)	76(3)
C(32)	4730(8)	7327(3)	2474(4)	67(3)
C(33)	5028(8)	7568(3)	3984(4)	61(3)
C(34)	5927(8)	7321(3)	4021(4)	72(3)
C(35)	4275(8)	7211(3)	3886(4)	71(3)
C(36)	4992(8)	7777(3)	4605(4)	71(3)
C(37)	-605(8)	7452(3)	4035(4)	66(3)
C(38)	-1262(8)	7829(4)	3771(6)	101(4)

	x	y	z	U(eq)
C(39)	-1087(8)	7176(4)	4453(5)	83(4)
C(40)	-495(8)	7153(4)	3503(5)	92(4)
C(41)	1181(8)	7252(4)	4884(5)	80(4)
C(42)	1166(11)	6819(4)	4518(7)	130(6)
C(43)	863(9)	7135(4)	5471(5)	112(5)
C(44)	2156(10)	7375(5)	5039(6)	121(6)
C(45)	292(10)	8213(4)	4908(5)	87(4)
C(46)	-390(10)	8124(4)	5294(6)	109(5)
C(47)	1142(10)	8329(5)	5348(5)	125(6)
C(48)	78(11)	8626(4)	4541(6)	119(5)
C(49)	-1572(8)	9355(4)	3450(4)	75(3)
C(50)	-2304(10)	9686(5)	3245(6)	101(4)
C(51)	-1823(10)	10058(4)	3009(7)	113(5)
C(52)	-1132(8)	9817(4)	2726(5)	84(4)
C(53)	-2019(9)	8610(4)	2201(5)	92(4)
C(54)	-2452(9)	8329(4)	1687(5)	87(4)
C(55)	-1963(10)	7881(5)	1809(6)	116(5)
C(56)	-1093(9)	8013(4)	2129(5)	94(4)
C(57)	2476(9)	6751(3)	1352(5)	83(4)
C(58)	2269(7)	6787(3)	687(4)	64(3)
C(59)	2363(7)	7293(3)	570(4)	64(3)
C(60)	2877(8)	7461(3)	1141(4)	65(3)
C(61)	47(9)	7153(3)	1200(4)	89(4)
C(62)	-379(10)	6728(4)	971(5)	108(5)
C(63)	-646(12)	6523(5)	1490(6)	146(8)
C(64)	-294(14)	6776(5)	1984(6)	190(11)
C(65)	1621(18)	6408(7)	3051(10)	262(17)
C(66)	2179(19)	6105(8)	3475(10)	227(16)
C(67)	3068(16)	6194(5)	3396(9)	184(12)
C(68)	2936(11)	6410(5)	2815(7)	130(6)

3.21. Pentakis(tetrahydrofuran-*O*)distrontium-dizinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **39**

Kristallographische Daten

$\text{C}_{81}\text{H}_{162}\text{As}_4\text{O}_5\text{Si}_4\text{Sn}_2\text{Sr}_2$, $M_r = 2040.77$, Kristallabmessungen $0.15 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14)^[187], $T = 200(2) \text{ K}$, $a = 1555.27(3)$, $b = 2973.72(8)$, $c = 2464.70(8) \text{ pm}$, $\beta = 113.4926(18)^\circ$, $V = 10.4542(5) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.297 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 2.829 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 4208$, Messbereich $5.9^\circ < 2\theta < 39.7^\circ$, 18404 gemessene Reflexe, 8195 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.2287$), keine Absorptionskorrektur, 474 Restraints, 479 Parameter, 3527 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, wR_2 (alle Daten) = 0.3318, R_1 (alle Daten) = 0.2371, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.2460, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1050, Gütefaktor $s = 1.003$, Restelektronendichte $1181/-674 \text{ e nm}^{-3}$.

Diffraktometer

Stoe IPDS mit Flächendetektor (Dipl.-Chem. M. Vogt)

Tabelle III-11: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^7$) für Pentakis(tetrahydrofuran-*O*)distrontium-dizinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **39**. $U_{(\text{eq})}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	1564.3(16)	1676.6(7)	9115.6(10)	50.0(8)
Sn(2)	-45.7(17)	1061.8(7)	7719.3(11)	53.2(8)
Sr(2)	2701(2)	1218.5(10)	7952.6(14)	50.8(10)
Sr(1)	853(2)	2417.0(9)	7476.6(15)	50.5(10)
As(1)	-80(2)	1893.9(10)	8184.9(15)	48.2(10)
As(4)	715(2)	1428.9(10)	6998.0(15)	50.4(11)
As(2)	1665(2)	834.0(10)	8645.2(16)	49.4(10)
As(3)	2573(2)	2102.1(11)	8587.2(15)	51.5(11)
Si(1)	-1394(6)	1957(3)	8423(4)	52(3)
Si(4)	253(7)	948(3)	6171(4)	55(3)
Si(3)	3946(7)	2349(3)	9361(4)	53(3)
Si(2)	1804(6)	190(3)	9230(4)	53(3)
C(11)	-1124(16)	2417(9)	9069(12)	114(16)
C(111)	-2008(16)	2616(9)	9113(14)	60(10)
C(211)	-530(02)	2192(11)	9665(14)	101(14)
C(311)	-540(02)	2797(10)	8958(16)	96(13)
C(21)	-2389(19)	2172(9)	7650(13)	92(13)
C(121)	-3340(02)	2185(11)	7702(16)	95(13)
C(221)	-2210(03)	2662(9)	7498(18)	122(17)
C(321)	-2410(03)	1863(11)	7148(16)	114(15)
C(31)	-1751(18)	1402(9)	8713(12)	81(12)
C(131)	-2432(18)	1475(9)	9018(12)	60(10)
C(231)	-2200(02)	1063(12)	8193(13)	111(15)
C(331)	-861(18)	1173(12)	9147(14)	99(14)
C(12)	2999(17)	-109(8)	9265(11)	62(10)
C(112)	3340(02)	-477(9)	9736(12)	76(11)
C(212)	2770(02)	-331(10)	8651(10)	71(11)
C(312)	3815(19)	214(8)	9359(13)	69(11)
C(22)	1978(16)	355(8)	10046(11)	61(10)
C(122)	1910(02)	-46(8)	10422(14)	72(11)
C(222)	1210(16)	694(8)	10056(14)	59(10)
C(322)	2921(16)	596(9)	10383(15)	80(12)
C(32)	719(17)	-206(8)	8880(11)	65(10)
C(132)	-170(18)	-36(9)	8947(13)	68(11)
C(232)	470(02)	-223(10)	8199(10)	63(10)
C(332)	900(02)	-691(8)	9110(14)	79(12)
C(13)	4819(17)	2532(8)	8966(12)	70(11)
C(113)	4250(02)	2826(11)	8430(14)	105(14)
C(313)	5230(02)	2132(9)	8731(15)	103(14)
C(213)	5671(19)	2810(10)	9368(13)	80(12)
C(23)	3645(19)	2872(9)	9778(12)	86(12)
C(123)	2800(02)	2784(13)	9938(17)	129(17)
C(223)	4502(19)	2973(11)	10367(13)	91(13)
C(323)	3460(02)	3293(11)	9381(14)	98(14)
C(33)	4504(19)	1824(9)	9906(13)	87(12)
C(133)	5558(19)	1893(12)	10279(16)	111(15)

	x	y	z	U(eq)
C(233)	4000(02)	1783(13)	10343(16)	120(16)
C(333)	4390(02)	1371(11)	9588(15)	112(15)
C(14)	994(17)	1138(8)	5724(12)	68(11)
C(114)	940(02)	1654(8)	5661(15)	87(13)
C(214)	2055(17)	1025(10)	6038(14)	90(13)
C(314)	600(02)	927(11)	5106(13)	116(16)
C(24)	607(16)	329(8)	6425(11)	50(9)
C(124)	1546(17)	290(11)	6967(12)	93(13)
C(224)	-130(19)	100(11)	6624(14)	90(13)
C(324)	650(02)	48(11)	5914(12)	84(12)
C(34)	-1057(18)	1005(8)	5664(12)	70(11)
C(134)	-1300(02)	1440(9)	5293(14)	96(14)
C(234)	-1420(02)	620(9)	5197(13)	85(12)
C(334)	-1630(03)	1017(11)	6050(14)	110(15)
O(911)	4052(13)	662(6)	8104(9)	64(6)
C(911)	3959(17)	223(8)	7851(15)	88(13)
C(921)	4895(18)	-32(8)	8118(16)	98(14)
C(931)	5565(17)	372(9)	8313(16)	93(13)
C(941)	5011(14)	728(9)	8495(13)	70(11)
O(912)	3617(14)	1527(7)	7361(9)	66(7)
C(912)	3330(02)	1960(9)	7105(15)	86(12)
C(922)	3950(02)	2108(9)	6796(16)	100(14)
C(932)	4340(02)	1666(10)	6695(14)	91(13)
C(942)	4350(02)	1361(10)	7204(16)	107(14)
O(913)	-646(14)	2732(7)	6671(9)	75(7)
C(913)	-1250(03)	2416(9)	6262(15)	120(16)
C(923)	-1870(03)	2640(12)	5695(14)	140(02)
C(933)	-1790(03)	3129(11)	5858(15)	120(16)
C(943)	-1040(02)	3172(8)	6488(15)	101(14)
O(914)	935(17)	3255(8)	7807(11)	85(8)
C(924)	420(04)	3735(15)	8330(03)	180(02)
C(914)	720(05)	3242(16)	8320(02)	100(03)
C(934)	1150(04)	3992(19)	8170(03)	90(03)
C(944)	1330(04)	3673(11)	7730(03)	70(02)
C(915)	60(02)	3380(03)	7830(04)	120(04)
C(935)	1480(04)	3690(05)	8700(05)	190(07)
C(945)	1760(05)	3450(05)	8240(05)	210(07)
O(916)	1586(17)	2827(8)	6804(10)	83(8)
C(916)	1060(02)	2858(13)	6177(12)	98(14)
C(926)	1610(04)	3080(02)	5864(17)	300(04)
C(936)	2390(03)	3307(16)	6370(02)	180(02)
C(946)	2420(03)	3095(19)	6944(18)	220(03)
C(811)	4030(02)	-1374(11)	7517(19)	170(02)
C(821)	3840(03)	-1376(11)	6920(02)	150(02)
C(831)	3010(03)	-1199(13)	6511(13)	220(03)
C(841)	2350(02)	-1019(11)	6704(19)	180(02)
C(851)	2540(03)	-1017(11)	7300(02)	210(03)
C(861)	3370(03)	-1194(12)	7711(14)	138(18)
C(871)	4820(04)	-1580(02)	7910(03)	230(03)
C(812)	3600(03)	4327(17)	8434(19)	220(03)
C(822)	3720(02)	4207(11)	7930(03)	220(03)
C(832)	3220(03)	4427(16)	7400(02)	200(03)
C(842)	2600(03)	4767(14)	7373(18)	150(02)
C(852)	2470(03)	4887(12)	7880(03)	220(03)
C(862)	2970(04)	4667(19)	8412(19)	350(05)

3.22. Diindium-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **40**

Kristallographische Daten

$C_{24}H_{55}InP_2Si_2$, $M_r = 635.70$, Kristallabmessungen $0.30 \times 0.20 \times 0.20 \text{ mm}^3$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pccn$ (Nr. 56)^[187], $T = 193(2) \text{ K}$, $a = 2246.20(13)$, $b = 4496.6(3)$, $c = 1387.68(8) \text{ pm}$, $V = 14.0158(14) \text{ nm}^3$, $Z = 16$, $\rho_{\text{ber}} = 1.569 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.946 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 7126$, Messbereich $1.8^\circ < 2\theta < 58.9^\circ$, 78971 gemessene Reflexe, 14481 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0595$), numerische Absorptionskorrektur ($T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.743/1.000$), keine Restraints, 549 Parameter, 6862 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, wR_2 (alle Daten) = 0.3313, R_1 (alle Daten) = 0.1628, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.2874, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1020, Gütefaktor $s = 1.075$, Restelektronendichte $3357/-669 \text{ e nm}^{-3}$.

Diffraktometer

Siemens P4 mit SMART-CCD-Flächenzähler (Dipl.-Chem. S. Schneiderbauer)

Tabelle III-12: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^7$) für Diindium-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **40**. $U_{\text{(eq)}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U_{\text{(eq)}}$
In(1)	458.1(3)	6091.3(1)	2804.2(5)	70.4(3)
In(2)	-12.2(3)	6372.9(1)	4866.5(5)	71.4(3)
P(1A)	961.5(11)	6441.1(5)	3966.4(19)	67.3(9)
P(1B)	433(10)	6569(5)	3540(15)	71(9)
P(2A)	-530(2)	6128.0(12)	3489(4)	74.1(19)
P(2B)	-385(2)	5921.4(16)	3968(4)	84(2)
P(3)	-400.7(12)	6577.0(6)	6408.0(18)	85.5(7)
P(4)	768.7(11)	5836.6(6)	1307.9(18)	81.2(7)
Si(1)	1054.4(11)	6912.9(5)	3384.8(18)	72.7(6)
Si(2A)	-1284(6)	5796(2)	3445(11)	74(2)
Si(2B)	-1315(6)	5919(2)	3384(9)	77(3)
Si(3)	-6.2(13)	6344.3(6)	7712(2)	87.2(8)
Si(4)	1467.4(12)	5486.0(6)	1635(2)	87.0(8)
C(1)	1613(6)	6899(2)	2381(10)	115(4)
C(2)	2276(8)	6762(5)	2950(02)	242(12)
C(3)	1501(8)	6672(4)	1585(11)	174(8)
C(4)	1773(7)	7212(3)	1938(11)	152(6)
C(5)	306(6)	7071(2)	2838(8)	104(3)
C(6)	363(7)	7402(3)	2628(19)	215(11)
C(7)	138(8)	6882(5)	1907(13)	180(8)
C(8)	-220(6)	7015(4)	3507(13)	160(6)
C(9)	1258(7)	7146(3)	4495(9)	131(5)
C(10)	1737(10)	6964(5)	5087(16)	245(12)
C(11)	760(10)	7185(4)	5196(11)	201(9)
C(12)	1518(10)	7469(3)	4185(11)	208(9)

	x	y	z	U(eq)
C(13A)	-1400(02)	6102(11)	2760(03)	186(17)
C(13B)	-934(16)	5429(8)	3790(03)	163(12)
C(14A)	-1176(14)	6369(7)	1840(02)	263(12)
C(14B)	-743(13)	5288(6)	2830(02)	235(10)
C(15A)	-2065(18)	6202(9)	2180(03)	210(02)
C(15B)	-492(8)	5405(5)	4466(17)	99(7)
C(16A)	-1561(16)	6309(9)	2750(02)	149(12)
C(16B)	-1533(12)	5188(6)	4100(03)	168(14)
C(17)	-1843(5)	5909(5)	4420(13)	171(7)
C(18)	-2505(6)	5817(3)	4203(10)	129(4)
C(19)	-1837(9)	6239(6)	4720(03)	370(03)
C(20)	-1599(12)	5891(7)	5410(02)	242(11)
C(21)	-1442(14)	5678(12)	2320(02)	541(16)
C(22)	-1120(8)	5803(4)	1390(13)	172(6)
C(23)	-1987(6)	5518(4)	2035(10)	155(6)
C(24)	-815(16)	5486(8)	1800(03)	309(14)
C(25)	809(6)	6467(3)	7829(9)	113(4)
C(26)	1156(7)	6343(6)	6957(14)	204(9)
C(27)	860(7)	6804(4)	7634(15)	175(7)
C(28)	1117(7)	6364(5)	8804(11)	191(9)
C(29)	-475(6)	6522(4)	8793(12)	139(5)
C(30)	-1130(8)	6446(6)	8611(14)	221(11)
C(31)	-277(13)	6344(7)	9723(11)	247(13)
C(32)	-397(10)	6875(5)	8812(15)	209(9)
C(33)	-120(12)	5924(3)	7614(13)	204(11)
C(34)	-803(11)	5840(5)	7590(02)	259(13)
C(35)	240(02)	5772(4)	8470(18)	480(04)
C(36)	150(12)	5786(4)	6648(18)	221(10)
C(37)	2201(6)	5684(3)	1559(13)	144(5)
C(38)	2297(7)	5865(3)	2628(12)	160(6)
C(39)	2244(7)	5939(5)	821(14)	194(8)
C(40)	2759(6)	5496(4)	1408(16)	187(8)
C(41)	1374(7)	5279(3)	2901(11)	138(5)
C(42)	1220(8)	5485(3)	3724(10)	149(5)
C(43)	858(9)	5051(3)	2818(15)	180(7)
C(44)	1913(8)	5125(4)	3195(14)	184(7)
C(45)	1373(6)	5216(3)	471(15)	171(8)
C(46)	712(7)	5120(4)	429(14)	176(7)
C(47)	1720(7)	4904(3)	753(15)	191(9)
C(48)	1585(9)	5388(5)	-451(11)	179(7)

3.23. Tetraindium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tris-[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid]-imid **41**

Kristallographische Daten

$\text{C}_{84}\text{H}_{194}\text{In}_4\text{NP}_7\text{Si}_7$, $M_r = 2091.13$, Kristallabmessungen $0.18 \times 0.17 \times 0.15 \text{ mm}^3$, trigonal, Raumgruppe $R3c$ (Nr. 161)^[187], $T = 200(3) \text{ K}$, $a = b = 2309.28(11)$, $c = 3578.4(2) \text{ pm}$, $V = 16.5093(14) \text{ nm}^3$, $Z = 6$, $\rho_{\text{ber}} = 1.262 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.042 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 6624$, Messbereich $3.0^\circ < 2\theta < 48.0^\circ$, 30910 gemessene Reflexe, 5790 symmetrieunabhängige Reflexe

($R_{\text{int}} = 0.0455$), numerische Absorptionskorrektur ($T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.816/0.917$), Flack-Parameter 0.49(2), 1 Restraints, 333 Parameter, 4510 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, wR_2 (alle Daten) = 0.0681, R_1 (alle Daten) = 0.0420, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0652, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0304, Gütefaktor $s = 0.972$, Restelektronendichte 879/-773 e nm⁻³.

Diffraktometer

Stoe IPDS mit Flächendetektor (Dr. H. Piotrowski)

Tabelle III-13: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^7$) für Tetraindium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tris[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid]-imid **41**. $U_{\text{(eq)}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

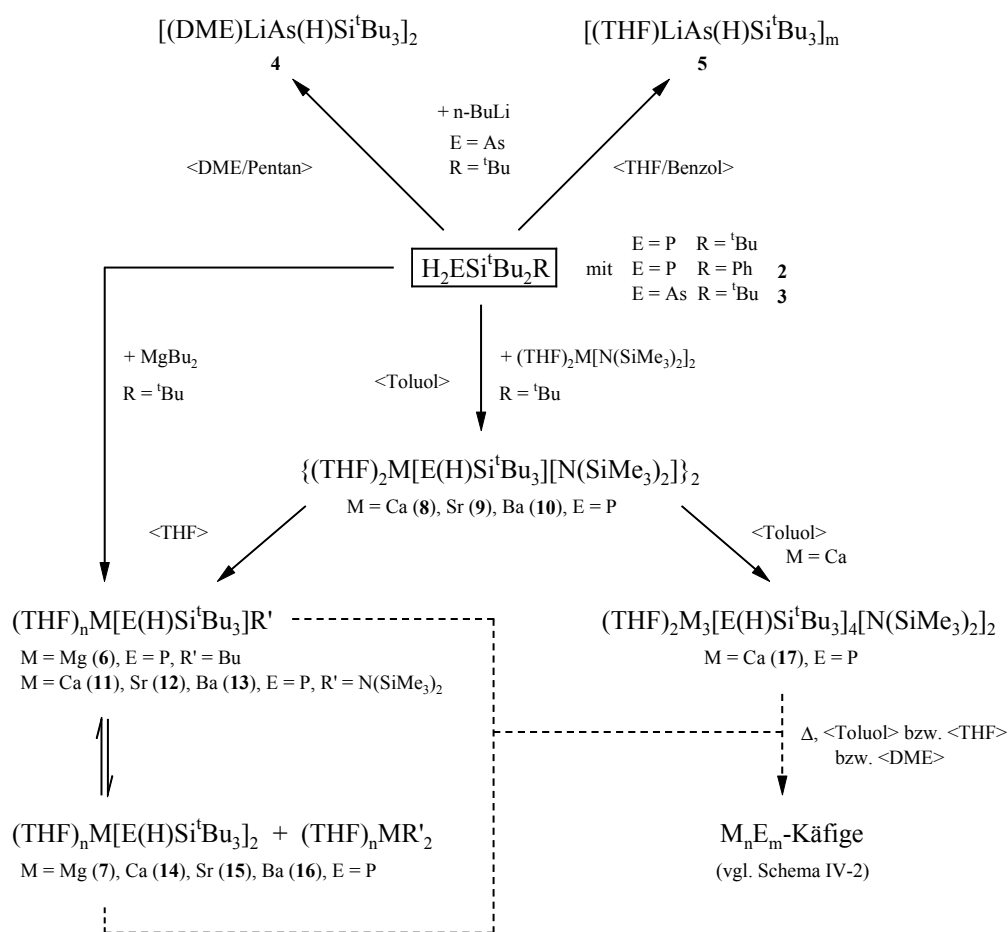
	x	y	z	U(eq)
In(1)	10000	10000	9306.5(1)	24.6(1)
In(2)	9020.9(1)	9493.3(1)	8441.4(1)	26.5(1)
P(1)	10000.8(19)	9747.9(17)	9991.4(11)	38.5(9)
P(2)	7848.7(7)	8825.3(8)	8202.6(4)	49.7(4)
P(3)	9484.3(6)	8920.1(5)	8878.3(3)	24.9(1)
Si(1)	10000	10000	10609.8(5)	28.9(4)
Si(2)	7572.7(6)	8877.0(6)	7601.0(3)	30.4(3)
Si(3)	8907.5(7)	7843.3(5)	9084.9(3)	30.2(3)
N(1)	10000	10000	8184.9(13)	14.9(10)
C(11)	9086(3)	9409(3)	10771(2)	57.5(17)
C(12)	6677(3)	8748(3)	7653.3(15)	45.1(12)
C(13)	9517(3)	7712(2)	9395.1(14)	39.0(12)
C(22)	7563(3)	8123(3)	7354.4(15)	46.4(13)
C(23)	8150(3)	7777(3)	9358.4(15)	44.0(14)
C(32)	8174(3)	9717(3)	7356.2(15)	50.8(15)
C(33)	8627(3)	7239(2)	8660.2(13)	50.2(13)
C(111)	8617(4)	9545(5)	10553(4)	139(5)
C(112)	6290(3)	8523(4)	7273.6(17)	67.7(19)
C(113)	10211(3)	7984(3)	9214.2(16)	48.5(14)
C(122)	7527(3)	8161(3)	6923.2(16)	68.1(19)
C(123)	7598(3)	7722(3)	9091.3(17)	60.1(16)
C(132)	7871(4)	9825(3)	6995.7(16)	71.3(19)
C(133)	9202(3)	7162(3)	8500.8(17)	60.0(16)
C(211)	8878(4)	8671(3)	10705(3)	104(3)
C(212)	6257(2)	8207(3)	7947.6(15)	57.0(16)
C(213)	9644(3)	8097(3)	9766.5(15)	51.1(14)
C(222)	6978(3)	7457(3)	7493(2)	72.7(19)
C(223)	7847(3)	7182(3)	9628.9(18)	62.8(18)
C(232)	8848(3)	9749(4)	7260.8(18)	72(2)
C(233)	8371(3)	7489(3)	8343.5(14)	55.7(15)
C(311)	8994(5)	9493(5)	11189(3)	149(5)
C(312)	6689(3)	9390(3)	7774(2)	69.7(18)
C(313)	9250(3)	6963(3)	9498.1(16)	54.8(16)
C(322)	8213(3)	8131(4)	7439.1(19)	68.7(18)
C(323)	8354(3)	8415(3)	9588.0(17)	54.7(15)
C(332)	8343(4)	10300(3)	7621.8(18)	70(2)
C(333)	8076(4)	6529(3)	8763.7(18)	72(2)

IV. Zusammenfassung

Umfangreiche Untersuchungen über Erdalkalimetall-trialkylsilylpentelide werden von *Westerhausen* und Mitarbeitern seit Beginn der neunziger Jahre durchgeführt. Vertreter dieser Verbindungsklasse weisen im Vergleich mit bereits seit einigen Jahrzehnten bekannten Erdalkalimetall-diorganylpenteliden einige Vorteile auf. Die Trialkylsilylsubstituenten sorgen selbst bei Derivaten mit hohen Aggregatzuständen für die zur Charakterisierung nötige Löslichkeit in gängigen, organischen Solventien und besitzen die Eigenschaft, anionische Ladung in α -Position durch einen sterischen Schutz elektronisch stabilisieren zu können. Darüber hinaus erleichtert das enthaltene Siliciumatom als NMR-Sonde die Durchführung von Reaktionskontrollen sowie die Identifizierung der gebildeten Verbindungen anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Durch die präparativ einfache Veränderung der an das Siliciumatom gebundenen Alkylgruppen konnten bis heute zahlreiche Pentelane mit den unterschiedlichsten sterischen Ansprüchen synthetisiert werden. Während die bevorzugte Darstellung der Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amide] mittels einer Transmetallierung von Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen erfolgt, eignet sich für die Isolierung der Erdalkalimetall-trialkylsilylphosphanide und -arsanide die Metallierung der entsprechenden Phosphane und Arsane durch die Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amide].

Die vorliegende Arbeit befaßt sich im Wesentlichen damit, das Spektrum ungewöhnlicher Festkörperstrukturen der relativ jungen Substanzklasse von Metall(II/III)-Phosphor/Arsen-Käfigverbindungen durch den erstmaligen Einsatz von äußerst sperrigen tri(*tert*-butyl)silyl-substituierten Pentelanen zu erweitern. Zunächst konzentrierte sich unser Interesse auf die Synthese von neuen primären, *tert*-butylsilylierten Phosphanen und Arsanen. Die Metallierung dieser sperrigen Pentelane mit Lithium- und Erdalkalimetall-Verbindungen führte in einem ersten Schritt zu einer Reihe von homoleptischen und heteroleptischen Phosphaniden bzw. Arsaniden, die monomer oder dimer, aber auch in Form eines dreikernigen Komplexes oder sogar als polymerer helicaler Strang vorliegen können (vgl. Schema IV-1). Unsere weiterführenden Untersuchungen zeigten, daß sich Verbindungen dieser Art als geeignete Vorstufen für die Synthese zahlreicher neuartiger, homoleptischer Erdalkalimetall-Pentel-Käfige eigneten. Einen zusammenfassenden Überblick bietet hierzu Schema IV-2.

Darüber hinaus gelang es uns ausgehend von neuen homometallischen, tetrameren Zinn(II)-penteldiiden, wie in Schema IV-3 veranschaulicht, formal ein bis drei Zinnatome unter Beibehaltung des Polyeder-Grundgerüsts durch Erdalkalimetallatome zu ersetzen und damit bisher unbekannte heterobimetallische Penteldiide zu isolieren. Abschließend konnten wir von der Darstellung und der strukturellen Aufklärung ungewöhnlicher Indium(III)-Phosphanide/Phosphandiide als Beispiele und Ausblick für neue Metall-Phosphor-Käfige mit Elementen aus der dritten Hauptgruppe berichten (Schema IV-4).



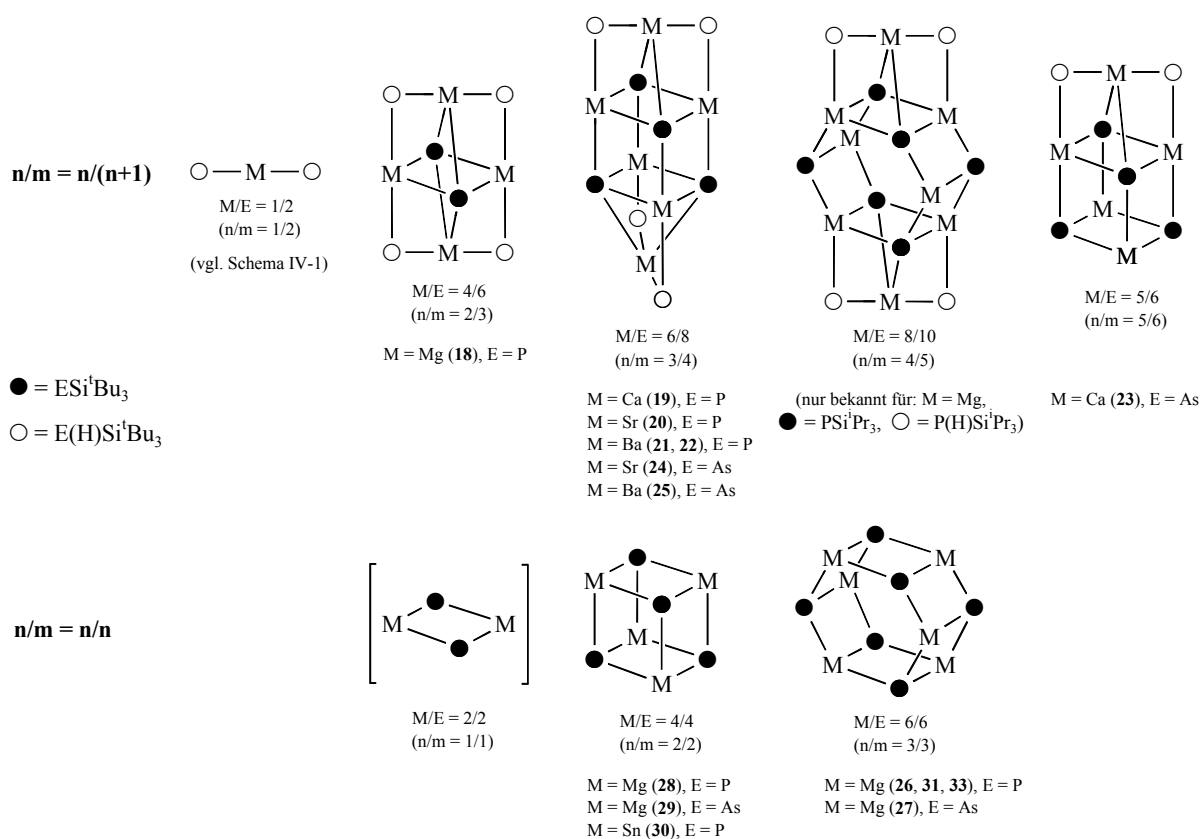
Schema IV-1: Ergebnisse der Darstellung der homoleptischen und heteroleptischen Lithium- bzw. Erdalkalimetall-pentelide als Synthone für Erdalkalimetall-Pentel-Käfige.

Sowohl bei dem durch Protolyse und Spaltung von Octakis(tetrahydrofuran-*O*)-*trans-trans-trans*-1,2,3,4-tetrakis[natrium-di(*tert*-butyl)phenylsilylphosphanidyl]-cyclotetraphosphan **1** erhältlichen Di(*tert*-butyl)phenylsilylphosphan **2** als auch bei dem durch Umsetzung von Trifluormethansulfonsäure-tri(*tert*-butyl)silylester mit (Dimethoxyethan-*O,O'*)lithiumarsanid isolierbarem Tri(*tert*-butyl)silylarsan **3** handelt es sich um sehr interessante äußerst sperrige Pentelane, die als Edukte für Metallierungsreaktionen und damit zur kinetischen Stabilisierung neuer Pentelide und Penteldiide bestens geeignet sein sollten.

Im Falle von **2** beschränkten wir uns jedoch aufgrund von nur sehr geringen Ausbeuten auf dessen Charakterisierung. Die Lithiierung von **3** führte in Abhängigkeit von den verwendeten Lösemitteln zu dimerem Bis[(dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-tri(*tert*-butyl)silylarsanid] **4** bzw. polymer vorliegendem [(Tetrahydrofuran-*O*)lithium-tri(*tert*-butyl)silylarsanid]_m **5**. Mit **5** ist uns die strukturelle Charakterisierung eines seltenen Lithium-arsanid-Polymers gelungen, das in Form von unabhängigen, einsträngigen helicalen Ketten kristallisiert. Wegen der Inversionssymmetrie liegt bei **5** im Kristall ein Racemat aus rechtsdrehenden und linksdrehenden helicalen Strängen vor. Obwohl die Lithiumatome von **5** im Gegensatz zu **4** nur dreifach koordiniert sind, unterscheiden sich die Li-As-Bindungslängen von **4** und **5** nur geringfügig.

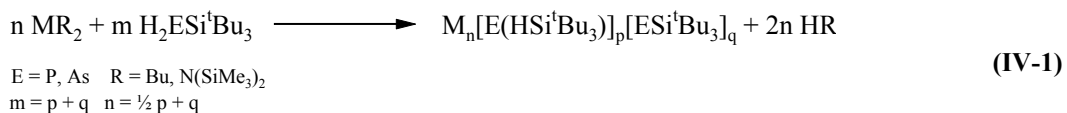
Setzt man die monomeren THF-Addukte der schweren Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amide] mit äußerst sperrigem Tri(*tert*-butyl)silylphosphan in Toluol um, so erhält man die korrespondierenden heteroleptischen, dimeren Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)-bis[erdalkalimetall-bis(trimethylsilyl)amid-tri(*tert*-butyl)silylphosphanide] **8**, **9** und **10** mit einem zentralen M₂P₂-Cyclus. Nach dem Lösen in Tetrahydrofuran beobachteten wir NMR-spektroskopisch sowohl deren Monomerisierung zu **11**, **12** und **13** als auch die Dismutierung in die homoleptischen Erdalkalimetall-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanide] **14**, **15** und **16** und Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amide]. Die Koordinationssphären der Metallatome sind in diesen Komplexen mit Tetrahydrofuran-Liganden abgesättigt. Von den Verbindungen **8**, **9** und **10** sind in Lösung mehrere Isomere zu beobachten. Im Falle des Magnesiums führte die Metallierung des Tri(*tert*-butyl)silylphosphans mit Dibutylmagnesium in Tetrahydrofuran zunächst zu heteroleptischem monomeren Bis(tetrahydrofuran-*O*)magnesium-butanid-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid **6**, das im Gleichgewicht mit homoleptischem Bis(tetrahydrofuran-*O*)magnesium-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **7** und Dibutylmagnesium steht. Ohne die Stabilisierung der monomeren Komplexe durch neutrale Coliganden traten für das Calcium-Derivat **8** Folgereaktionen auf. In Toluollösung beobachteten wir die Bildung des dreikernigen Komplexes Bis(tetrahydrofuran-*O*)tricalcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid] **17**. Die $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte der Derivate **6** bis **17** liegen in einem für Tri(*tert*-butyl)silylphosphanide charakteristischen Bereich. Während die $^1J(\text{P,H})$ -Kopplungskonstanten im Vergleich zum Tri(*tert*-butyl)silylphosphan (185.5 Hz) durch die Koordination des Phosphoratoms an ein Erdalkalimetallzentrum erwartungsgemäß mit Werten zwischen 145 und 169 Hz deutlich verkleinert sind, verdienen die berechneten $^2J(\text{P,P})$ - und $^3J(\text{P,H})$ -Kopplungen ein besonderes Augenmerk.

Bei stark gewinkelten P–M–P–Fragmenten sind die $^2J(\text{P,P})$ -Werte im Falle des Calciums sogar größer als 100 Hz, während man in den entsprechenden monomeren Bisphosphaniden eine Kopplung von nur etwa 20 Hz findet. Außerdem beobachtet man im dreikernigen Komplex **17** eine ungewöhnlich kleine $^3J(\text{P,H})$ -Kopplung von –16 Hz. Wegen der NMR-spektroskopischen Charakteristika lassen sich die beschriebenen Erdalkalimetall-phosphanide leicht unterscheiden und in Gleichgewichtsreaktionen auch nebeneinander identifizieren. Darüber hinaus wurden die Konstitutionen von **10** und **17** durch Kristallstrukturanalyse bestätigt. Der Komplex **17** läßt sich aus drei kantenverknüpften Tetraedern aufgebaut beschreiben. Die Metallzentren sind vierfach koordiniert, wobei die Koordinationssphäre der äußeren Metallatome durch Tetrahydrofuran-Liganden vervollständigt wird. Eine wie in **17** beobachtete Molekülstruktur konnte hier erstmals nachgewiesen werden und stellt offensichtlich eine bisher unerkannte Zwischenstufe bei der Synthese von Erdalkalimetall-Pentel-Käfigen dar. Sowohl mit Strontium als auch mit Barium war die Bildung einer entsprechenden Verbindung bisher nicht zu beobachten.



Schema IV-2: Ergebnisse der Darstellung von homometallischen Erdalkalimetall-Pentelid/Penteldiid-Käfigen vom Strukturtyp M_nE_{n+1} mit $E = \text{P, As}$ (oben) sowie von homometallischen Erdalkalimetall- bzw. Zinn(II)-penteldiid-Käfigen vom Strukturtyp $\text{M}_{2n}\text{E}_{2n}$ mit $E = \text{P, As}$ (unten), wobei auf die Nennung koordinierender Neutralliganden verzichtet wird.

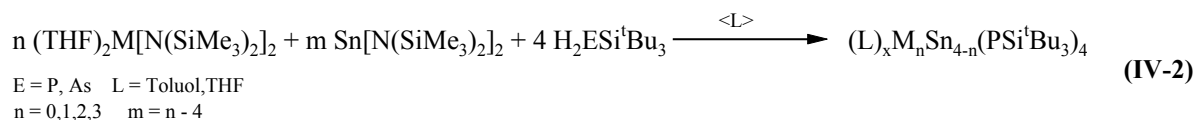
Die in Schema IV-1 beschriebenen Erdalkalimetall-tri(*tert*-butyl)silylpentelide eliminieren bei oft schon geringfügiger thermischer Belastung Tri(*tert*-butyl)silylpentelan bzw. Butan oder 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan und bilden Moleküle mit Erdalkalimetall-Pentel-Käfigstrukturen, die sowohl Pentelid- als auch Penteldiid-Substituenten enthalten können. Das allgemeine Reaktionsschema ist in Gleichung (IV-1) dargestellt.



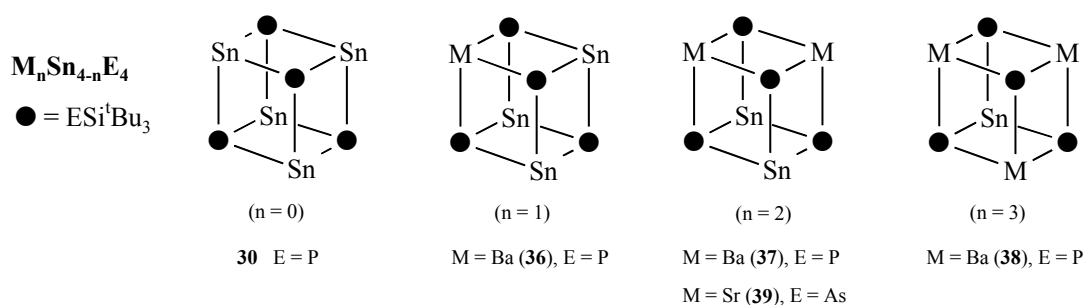
Die bei dieser Reaktion von uns gewonnenen, vollkommen neuartigen $\text{M}_{2n}\text{E}_{2m}$ -Käfige (E = P, As) sind in Schema IV-2 zusammengestellt, wobei auf die Wiedergabe neutraler Coliganden verzichtet wurde. Die obere Zeile enthält die Polyeder, bei denen in der kleinstmöglichen Summenformel die Zahl *m* der Pentelatome um 1 größer ist als die Anzahl *n* der Metallatome. Das meistens dimere Vorliegen dieser Käfige wird durch die oben angegebene Formel berücksichtigt, wobei der M_5E_6 -Käfig (**23**) eine Ausnahme darstellt. In der unteren Zeile befinden sich die homoleptischen Phosphandiide bzw. Arsandiide mit einem äquimolaren Metall/Pentel-Verhältnis (*n* = *m*). Hier gibt die Zahl *n* bzw. *m* den Oligomerisierungsgrad der viergliedrigen M_2E_2 -Cyclen im Polyeder an. Dabei ist die Anordnung dieser Erdalkalimetall-tri(*tert*-butyl)phosphandiide und -arsandiide so gewählt, daß sich das heteroleptische Derivat mit dem gleichen zentralen $\text{M}_{2n}\text{E}_{2m}$ -Käfig direkt darüber befindet. Topologisch erhält man nun die gemischten Derivate der oberen Zeile, wenn man zwei gegenüberliegende quadratische Flächen durch die Moleküle $\text{M}[\text{E}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]_2$ überdacht. Das Verhältnis *n*/*m* liegt zwischen 1/2 für homoleptische Erdalkalimetall-bis(phosphanide) und -bis(arsanide) und 1/1 für reine Erdalkalimetall-phosphandiide bzw. -arsandiide, wobei die M_4E_4 -Heterocubankäfige (**28, 29**) sowie die hexagonalen M_6E_6 -Prismen (**26, 27, 31, 33**) bereits nachgewiesen werden konnten, während ein dimeres Erdalkalimetall-trialkylsilylpenteldiid bisher noch unbekannt ist. Für das elektropositivere, ebenfalls divalente Metall Zinn(II) konnten wir mit **30** ein weiteres Beispiel eines homometallischen M_4P_4 -Heterocubans isolieren. Von den heteroleptischen Derivaten sind jene mit einem *n*/*m*-Verhältnis von 2/3 (**18**), 3/4 (**19, 20, 21, 24, 25**), 4/5 (nur bekannt mit R = Si^{*i*}Pr₃) und 5/6 (**23**) von uns strukturell charakterisiert worden. Wir konnten hierbei feststellen, daß der intramolekulare sterische Druck und die Größe des verwendeten Erdalkalimetalls bestimmen, welcher der Polyeder bei den Metallierungsreaktionen begünstigt ausgebildet wird.

Sowohl von **23** als auch von **30** isolierten wir jeweils zwei Kristallfraktionen mit unterschiedlichen Lösemittelmolekülen im Kristallgitter. Verbindung **23** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $C2$ (**23a**) und $P2_1/c$ (**23b**), Verbindung **30** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ (**30a**) und in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (**30b**). Die in den M_nE_{n+1} -Käfigverbindungen der schweren Erdalkalimetalle (**19–25**) verbleibenden E-H-Fragmente sind so sehr abgeschirmt, daß eine weitere Metallierung, selbst in Anwesenheit von Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amid], auch bei erhöhten Temperaturen wie in siedendem Toluol, verhindert wurde und uns damit eine Isolierung von bisher unbekannten oligomeren, homometallischen Erdalkalimetall-trialkylsilylphosphandiiden bzw. -arsandiiden von Calcium, Strontium und Barium unter diesen Reaktionsbedingungen unmöglich war. Den Magnesium-Derivaten **26** und **27** gebührt aus diesem Grund eine besondere Beachtung. Sie stellen die bisher einzigen Vertreter für solvensfreie homoleptische Erdalkalimetall-phosphandiide und -arsandiide dar. Derartige Verbindungen haben eine große Bedeutung als Quelle für $[RE]^{2-}$ -Anionen. Das zentrale Gerüst von **26** und **27** ist ein leicht verzerrtes hexagonales Mg_6E_6 -Prisma, geschützt von sterisch anspruchsvollen Tri(*tert*-butyl)silyl-Substituenten, und läßt sich beschreiben als eine geschlossene, cyclische Leiterstruktur. Die trigonal pyramidale Koordinationssphäre der Magnesiumatome ist verantwortlich für die hohe Reaktivität dieser Verbindung wie beispielsweise die extreme Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und Luft. Die Pentelatome zeigen eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre. In der Handhabung von Verbindung **26** stießen wir kaum auf Schwierigkeiten, da sie in verhältnismäßig guten Ausbeuten zugänglich und bei erhöhten Temperaturen in aromatischen Kohlenwasserstoffen löslich ist. Bei unseren Reaktivitätsuntersuchungen von **26** beobachteten wir bei der Reaktion mit Benzonitril oder Phenylisocyanat jeweils Trimerisierungen. Wir konnten sowohl $[(Ph-CN)Mg]_4Mg_2[\mu_3-PSi^tBu_3]_6$ **31** als auch 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazin **32** bzw. $[(Ph-NCO)Mg]_4Mg_2[\mu_3-PSi^tBu_3]_6$ **33** und 1,3,5-Triphenyl-1,3,5-triazinan-2,4,6-trion **34** isolieren. Wegen sterischer Gründe sind sowohl bei **31** als auch bei **33** die Benzonitril- bzw. Phenylisocyanat-Moleküle als Coliganden nur an vier der sechs Magnesiumatome koordiniert. Selbst bei erhöhten Temperaturen wie in siedendem Toluol blieb das hexagonale Mg_6P_6 -Prisma als Grundgerüst erhalten. Die abschirmenden, äußerst sperrigen Tri(*tert*-butyl)silyl-Gruppen verhinderten jegliche von einer Koordination abweichende Folgereaktion. Erst durch den Einsatz von Phenylacetylen gelang uns die Spaltung des Polyedergerüsts zum Bis(phenylethynyl)magnesium **35** und Tri(*tert*-butyl)silylphosphan.

Bei unserer bisher erfolglosen Suche nach reinen Phosphandiiden und Arsandiiden mit schweren Erdalkalimetallen erwies sich der Einsatz eines Metallierungsreagenz mit einem elektropositiven Metall wie Zinn(II) als hilfreich. Wie in Schema IV-3 veranschaulicht gelang uns die Darstellung neuer, bisher vollkommen unbekannter heterobimetallischer Penteldiide des Bariums und des Strontiums, die dem allgemeinen Typ $M_nSn_{4-n}E_4$ ($n = 1, 2, 3$) angehören. Das allgemeine Reaktionsschema ist in Gleichung (IV-2) wiedergegeben.



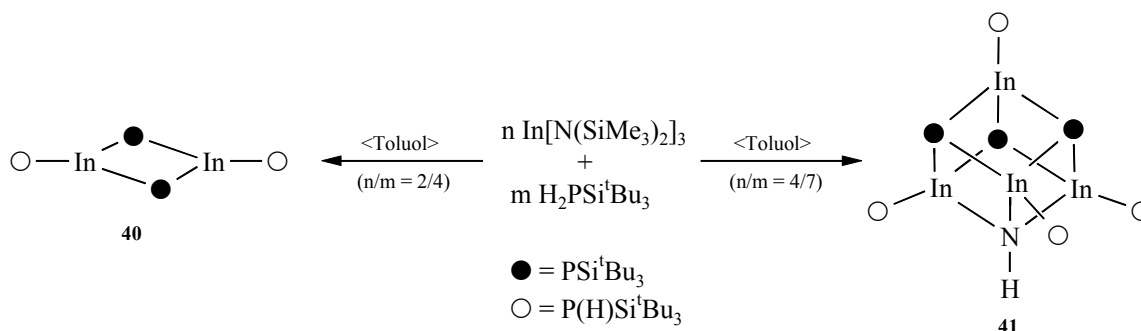
Ausgehend von $\text{Sn}_4(\text{PSi}^t\text{Bu}_3)_4$ **30** ($n = 0$) konnten wir formal ein bis drei Zinnatome unter Beibehaltung des M_4P_4 -Grundgerüsts durch Bariumatome ersetzen. In Anwesenheit von Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen entstand bei der Umsetzung von Bis(tetrahydrofuran-*O*)barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] mit Tri(*tert*-butyl)silylphosphan bei einer Reaktionsführung in Toluol bzw. Tetrahydrofuran in Abhängigkeit von der eingesetzten Stöchiometrie (η^6 -Toluol)barium-trizinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **36**, Pentakis(tetrahydrofuran-*O*)dibarium-dizinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **37** bzw. Tribarium-zinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] $\cdot n$ THF **38**. Darüber hinaus ermöglichte uns die Isolierung und strukturelle Aufklärung von Pentakis(tetrahydrofuran-*O*)-distrontium-dizinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(*tert*-butyl)silylarsandiid] **39** als stellvertretendes Beispiel die Übertragbarkeit unserer Beobachtungen auch auf andere Zinn(II)-enthaltende Erdalkalimetall- und Arsandiid-Derivate, obwohl ein homometallisches tri(*tert*-butyl)silyl-substituiertes Zinn(II)-arsandiid bisher noch unbekannt ist.



Schema IV-3: Ergebnisse der Darstellung von heterobimetallischen Erdalkalimetall-Zinn(II)-Penteldiiden vom Typ $M_n\text{Sn}_{4-n}E_4$ ($n = 0 - 3$; $E = \text{P, As}$), wobei auf die Nennung neutraler Coliganden verzichtet wurde.

Die Molekülstrukturen von **36**, **37** und **39** zeigen eine große Ähnlichkeit zu der des Sn_4P_4 -Heterocubans **30**. Die Substitution von Zinn(II)atomen durch Barium- bzw. Strontiumatome beeinflussen das verbleibende Sn_3E_4 - bzw. Sn_2E_4 -Gerüst nur wenig. Die Ba-P-Abstände von **36** sind mit 304.7 pm ungewöhnlich klein. Die Ursache ist die niedrige Koordinationszahl des Erdalkalimetallatoms, das seine Koordinationssphäre durch ein locker η^6 -gebundenes Toluolmolekül vervollständigt. Die Ba-C-Bindungen liegen zwischen 336 und 348 pm. Ein Arenkomplex dieser Art ist für Erdalkalimetalle sehr ungewöhnlich. Die Grundgerüste von **37** und **39** lassen sich als ein Dibaria-distanna-tetraphospha- bzw. Distrontia-distanna-tetraarsacuban beschreiben. Während ein Erdalkalimetallatom in beiden Derivaten durch die Koordination von drei Tetrahydrofuran-Molekülen eine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre aufweist, ist das andere Erdalkalimetallatom nur mit zwei Tetrahydrofuran-Molekülen gebunden und damit trigonal bipyramidal umgeben. Das Grundgerüst von Verbindung **38** bildet ein bis heute unbekanntes Tribaria-stanna-tetraphosphacuban aus, das wir anhand der charakteristischen Signalaufspaltungen in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren eindeutig belegen konnten. In der Reihe dieser $\text{M}_n\text{Sn}_{4-n}\text{E}_4$ -Polyeder mit $n = 0$ bis 3 ist in den $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei einem zunehmenden Anteil von Erdalkalimetallatomen ein deutlicher Abschirmungsgewinn für die Zinnatome erkennbar. Die $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werte dieser Käfigverbindungen variieren in einem weiten Bereich zwischen 1243.3 (**30**) für $n = 0$ und -325.3. (**38**) für $n = 3$. Mit $\delta = 137.6$ und $\delta = 271.7$ liegen die chemischen Verschiebungen für die Zinnatome des $\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{P}_4$ - (**37**) und des $\text{Sr}_2\text{Sn}_2\text{As}_4$ -Heterocubans (**39**) trotz des Ersatzes der Bariumatome durch Strontiumatome sowie der Phosphoratome durch Arsenatome in einem vergleichbaren Bereich.

Abschließend konnten wir durch Metallierung von Tri(*tert*-butyl)silylphosphan mit Indium-tris[bis(trimethylsilyl)amid] in Toluol zwei ungewöhnliche Indium(III)-Phosphanide/Phosphandiide als Beispiele und Ausblick für neue Metall-Phosphor-Käfige mit Elementen aus der dritten Hauptgruppe strukturell charakterisieren. Durch eine nur kleine Änderung der Stöchiometrie isolierten wir sowohl solvensfreies Diindium-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-bis[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid] **40** als auch Tetraindium-tetrakis[tri(*tert*-butyl)silylphosphanid]-tris[tri(*tert*-butyl)silylphosphandiid]-imid **41**.



Schema IV-4: Ergebnisse der Darstellung von neuen Indium(III)-Phosphaniden/Phosphandiiden.

Mit Verbindung **40** ist es uns gelungen, den von uns für Penteldiid-Verbindungen gesuchten dimeren $\text{M}_{2n}\text{E}_{2n}$ -Strukturtyp mit $n = 1$ und $\text{E} = \text{P}$ (vgl. Schema IV-2) zwar nicht mit Metallatomen aus der Gruppe der Erdalkalimetalle, sondern einem Metallatom aus der Gruppe der Triele zu isolieren. Während die Phosphanid-Einheiten in **40** terminal gebunden sind, nehmen die Phosphandiid-Gruppen eine verbrückende Position ein und bilden damit den zentralen In_2P_2 -Cyclus aus – ein für Phosphandiide und Arsandiide des Indiums bis heute noch völlig unbekannter Strukturtyp. Die $\text{In}_4\text{P}_3\text{N}$ -Käfigverbindung **41** stellt einen ersten Vertreter eines solvensfreien Indium(III)-Heterocubans dar, das zwei unterschiedliche Pentelatome enthält. Sowohl eine durchgeführte Kristallstrukturanalyse als auch IR-spektroskopische Messungen bestätigten das zentrale Grundgerüst, das aus vier Indium(III)-phosphanid-Einheiten sowie einem Imid- und drei Phosphandiid-Fragmenten aufgebaut ist. In dieser Verbindung sind sowohl die Indium- als auch die am Heterocubangerüst beteiligten Pentelatome vierfach koordiniert. Die fehlende Ringspannung verbunden mit einer Koordinationszahl von nur drei an den terminalen Phosphoratomen führt für die Phosphanid-Substituenten mit 247.9 pm (**40**) und 251.7 bzw. 250.2 pm (**41**) zu sehr kurzen In-P-Abständen. Die intramolekularen sterischen Belastungen in **41** scheinen einen formalen Ersatz der $[\text{NH}]^{2-}$ -Einheit durch eine $[\text{PSi}^t\text{Bu}_3]^{2-}$ -Gruppe zu verhindern. Aus diesem Grund ist die Dimerisierung von **40** zu einem homoleptischen tri(*tert*-butyl)silylsubstituierten $(\text{InPH})_4\text{P}_4$ -Heterocuban verhindert und erklärt sowohl die hier beschriebene Stabilisierung und Isolierung des Dimers **40** als auch die des ungewöhnlichen Polyeders **41** vom Typ $\text{In}_4\text{P}_3\text{N}$.

V. Literaturverzeichnis

- [1] N. Wiberg, E. Kühnel, K. Schurz, H. Borrmann, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43b, 1075.
- [2] G. Reber, J. Riede, N. Wiberg, K. Schurz, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 786.
- [3] A. Purath, C. Dohmeier, A. Ecker, H. Schnöckel, K. Amelunxen, T. Passler, N. Wiberg, *Organometallics* **1998**, 17, 1894 und dort zitierte Literatur.
- [4] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 542, 1.
- [5] N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 217.
- [6] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Nöth, W. Ponikwar, H. Schwenk, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 574, 246.
- [7] N. Wiberg, C.M.M. Finger, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1140; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1054.
- [8] N. Wiberg, W. Hochmuth, H. Nöth, A. Appel, M. Schmidt-Amelunxen, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1333.
- [9] (a) M. Weidenbruch, A. Stilter, A. Marsmann, K. Peters, H.G. v. Schnering, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1333. (b) N. Wiberg, W. Hochmuth, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] (a) Hollemann-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **1995**, 101. Auflage, DeGruyter, Berlin. (b) T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 199; *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 173.
- [11] (a) R.D. Schluter, A.H. Cowley, D.A. Atwood, R.A. Jones, J.L. Atwood, *J. Coord. Chem.* **1993**, 30, 25. (b) W. Uhl, R. Graupner, M. Layh, U. Schütz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 493, C1.
- [12] W. Uhl, S.U. Keimling, K.W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 64.
- [13] (a) G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 520. (b) H. Irngartinger, A. Goldmann, R. Jahn, M. Nixdorf, H. Rodewald, G. Maier, K.-D. Malsch, R. Emrich, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 993.

-
- [14] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, 379.
- [15] H. Schnöckel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] N. Wiberg, T. Blank, H. Nöth, W. Ponikwar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 886; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 839.
- [17] N. Wiberg, T. Blank, H.-W. Lerner, D. Fenske, G. Linti, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1275; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 1232.
- [18] N. Wiberg, K. Amelunxen, T. Blank, H. Nöth, J. Knizek, *Organometallics* **1998**, 5431.
- [19] N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, M. Schmidt, H. Schwenk, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 65 und dort zitierte Literatur.
- [20] N. Wiberg, T. Blank, W. Kaim, B. Schwederski, G. Linti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1475.
- [21] N. Wiberg, T. Blank, K. Amelunxen, H. Nöth, J. Knizek, T. Haberer, W. Kaim, M. Wanner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, im Druck.
- [22] N. Wiberg, A. Wörner, K. Karaghiosoff, D. Fenske, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 135.
- [23] N. Wiberg, A. Wörner, H.-W. Lerner, K. Karaghiosoff, D. Fenske, G. Baum, A. Dransfeld, P.v.R. Schleyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 833.
- [24] M. Westerhausen, M. Krofta, N. Wiberg, J. Knizek, H. Nöth, A. Pfitzner, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 1489.
- [25] M. Westerhausen, M.H. Digeser, M. Krofta, N. Wiberg, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 743.
- [26] M. Westerhausen, M. Krofta, A. Pfitzner, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 598.
- [27] M. Westerhausen, M. Krofta, P. Mayer, M. Warchhold, H. Nöth, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4721.
- [28] M. Westerhausen, M. Krofta, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2307.
- [29] M. Westerhausen, C. Birg, M. Krofta, P. Mayer, T. Seifert, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1073.
- [30] M. Westerhausen, C. Birg, M. Krofta, N. Makropoulos, S. Schneiderbauer, *Phosphorus, Sulfur Silicon Rel. Elem.* **2001**, im Druck.

- [31] (a) M. Driess, H. Pritzkow, S. Martin, S. Rell, D. Fenske, G. Baum, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1064; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 986. (b) M. Driess, U. Hoffmanns, S. Martin, K. Merz, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2906; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2733. (c) M. Driess, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 1017.
- [32] P.v.R. Schleyer, T. Clark, A.J. Kos, G.W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K.N. Houk, N.G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6467 und dort zitierte Literatur.
- [33] (a) M. Westerhausen, *Trends Organomet. Chem.* **1997**, *2*, 89. (b) M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 157 und dort zitierte Literatur.
- [34] C. Birg, *Dissertation* **2000**, München.
- [35] L.H. Sommer, L.J. Tyler, F.C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 981.
- [36] L.H. Sommer, L.J. Tyler, F.C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2876.
- [37] M. Weidenbruch, W. Peter, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 642.
- [38] M.P. Doyle, C.T. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3777.
- [39] E.M. Dexheimer, L. Spialter, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1771.
- [40] N. Wiberg, H. Schuster, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 93.
- [41] N. Wiberg, A. Wörner, H. Nöth, K. Karaghiosoff in: N. Auner, J. Weis (Eds.), *Organosilicon Chemistry II*, VCH, Weinheim, **1996**, 195.
- [42] W. Kuchen, H. Buchwald, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 227.
- [43] H. Bürger, U. Goetze, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 451.
- [44] G. Becker, D. Mundt, M. Rössler, E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *443*, 42.
- [45] H. Schuhmann, L. Rösch, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *55*, 257.
- [46] W. Uhlig, A. Tzschad, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *576*, 281.
- [47] G. Becker, H. Schmidt, G. Uhl, W. Uhl, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 243.
- [48] E. Fluck, H. Bürger, U. Goetze, *Z. Naturforsch., PartB*, **1967**, *22*, 912.
- [49] T. Blank, *Dissertation* **2000**, München.
- [50] (a) N. Wiberg, A. Wörner, H.-W. Lerner, K. Karaghiosoff, D. Fenske, G. Baum, A. Dransfeld, P. v.R. Schleyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 833. (b) N. Wiberg, H. Schuster, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 93.
- [51] H.-W. Lerner, *Dissertation* **1994**, München.

- [52] (a) M. Baudler, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 492. (b) M. Baudler, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 419. (c) M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1623.
- [53] R.B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 79.
- [54] Vgl. hierzu: N. Wiberg, C.M.M. Finger, H. Auer, K. Pollborn, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 521, 377.
- [55] M. Westerhausen, A. Pfitzner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 487, 187.
- [56] G. Becker, G. Gutekunst, H.J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 462, 113.
- [57] M. Westerhausen, M. Wieneke, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572, 249.
- [58] (a) G. Becker, B. Eschbach, O. Mundt, M. Reti, E. Niecke, K. Issberger, M. Nieger, V. Thelen, H. Nöth, R. Waldhör, M. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 469. (b) G. Becker, M. Schmidt, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 607, 101. (c) G. Becker, D. Käshammer, O. Mundt, M. Westerhausen, in H.H. Karsch (Hrsg.), *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry (Herrmann/Brauer)* **1996**, Bd. 3, 189, G. Thieme Verlag, Stuttgart.
- [59] Einen Überblick bietet: R.E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 167.
- [60] (a) R.A. Jones, S.U. Koschmieder, C.M. Nunn, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3610. (b) G. Becker, H.-M. Hartmann, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 577, 9.
- [61] (a) E. Hey, F. J. Weller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 782. (b) G. Becker, B. Eschbach, D. Käshammer, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 29.
- [62] E. Hey-Hawkins, E. Sattler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 775.
- [63] E. Hey, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, A.K. Rai, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 325, 1.
- [64] M. Driess, H. Pritzkow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1425.
- [65] (a) G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 422, 104. (b) P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, P.P. Power, S.J. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1669. (c) M. Driess, H. Pritzkow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1524. (d) F. Uhlig, S. Gremler, M. Dargatz, M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 606, 105. (e) F. Uhlig, R. Kummeltenberg, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 452, C9. (f) E. Hey, C.L. Raston, B.W. Skelton, A.H. White, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 362, 1.

- [66] (a) K. Niediek, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 885.
(b) A.R. Bartlett, M.M. Olmstead, P.P. Power, G.A. Sigel, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1941. (c) R.E. Mulvey, K. Wade, D.R. Armstrong, G.T. Walker, R. Snaith, W. Clegg, D. Reed, *Polyhedron* **1987**, 6, 987.
- [67] N. Wiberg, A. Wörner, D. Fenske, H. Nöth, J. Knizek, K. Polborn, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 1838.
- [68] A. Wörner, *Dissertation* **1998**, München.
- [69] L.J. Jones, A.T. McPhail, R.L. Wells, *J. Coord. Chem.* **1995**, 34(2), 119.
- [70] P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, S.J. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 320(3), C27.
- [71] (a) G. Becker, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 492, 28. (b) O. Mundt, G. Becker, M. Rossler, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 506, 42.
- [72] A.R. Bartlett, H.V.R. Dias, H. Hope, B.D. Murray, M.M. Olmstead, P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6921.
- [73] N. Makropoulos, *Dissertation* **2001**, München.
- [74] zitiert in: G. Becker, D. Käshammer, O. Mundt, M. Westerhausen, in H.H. Karsch (Hrsg.), *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry (Herrmann/Brauer)* **1996**, Bd. 3, 189, G. Thieme Verlag, Stuttgart.
- [75] R. Juza, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 290.
- [76] R. Juza, H. Schumacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 324, 278.
- [77] H. Jacobs, C. Hadenfeldt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 418, 132.
- [78] U. Wannagat, H. Kuckertz, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 95.
- [79] H. Bürger, C. Forker, J. Goubeau, *Monatsh. Chem.* **1965**, 96, 597.
- [80] D.C. Bradley, M.B. Hursthouse, A.A. Ibrahim, K.M. Abdul Malik, M. Motevalli, R. Mösele, H. Powell, J.D. Runnacles, A.C. Sullivan, *Polyhedron* **1990**, 9, 2959.
- [81] P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, G.A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1141.
- [82] F.G.N. Cloke, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, G.A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 724.
- [83] a) S.R. Drake, D.J. Otway, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 517. b) S.R. Drake, D.J. Otway, S.P. Perlepes, *Main Group Met. Chem.* **1991**, 14, 243.
- [84] B.A. Vaartstra, J.C. Huffman, W.E. Streib, K.G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 121.

- [85] M. Westerhausen, J. Greul, H.-D. Hausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1295.
- [86] T. P. Hanusa, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1023
- [87] J.M. Boncella, C.J. Coston, J.K. Cammack, *Polyhedron* **1991**, 10, 769.
- [88] M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 96.
- [89] M. Kaupp, P.v.R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6012.
- [90] L. Seijo, Z. Barandiaran, S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **1991**, 3762.
- [91] M. Kaupp, P.v.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 491.
- [92] M. Kaupp, P.v.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1202.
- [93] M. Westerhausen, G. Lang, W. Schwarz, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1035.
- [94] M. Westerhausen, R. Löw, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 513, 213.
- [95] E. F. Hayes, *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 3740.
- [96] M. Guido, G. Gigli, *J. Chem. Phys.* **1976**, 65, 1397.
- [97] T. K. Hollis, J. K. Burdett, B. Bosnich, *Organometallics* **1993**, 12, 3385.
- [98] C. Legoux, *Ann. Chim.* **1942**, 17, 100.
- [99] A. Job, R. Reich, P. Vergnaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1924**, 35, 1404.
- [100] F.F. Blicke, J.F. Oneto, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 749.
- [101] F.G.A. Stone, A.B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 386.
- [102] M. Westerhausen, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 463, 51.
- [103] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50b, 106.
- [104] M. Westerhausen, M. H. Digeser, J. Knizek, W. Schwarz, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 619.
- [105] M. Westerhausen, C. Birg, H. Piotrowski, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2173.
- [106] M. Westerhausen, C. Birg, H. Piotrowski, T. Habereeder, M. Suter, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, im Druck.
- [107] M. Westerhausen, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 479, 141.
- [108] M. Westerhausen, H.-D. Hausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 877.
- [109] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 903.
- [110] M. Westerhausen, M.H. Digeser, B. Wieneke, H. Nöth, J. Knizek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 517.

- [111] (a) T.P. Hanusa, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1023. (b) P.S. Tanner, T.P. Hanusa, *Polyhedron* **1994**, 13, 2417. (c) P.S. Tanner, D.J. Burkey, T.P. Hanusa, *Polyhedron* **1995**, 14, 331. (d) M.L. Hays, T.P. Hanusa, T.A. Nile, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 514, 73.
- [112] (a) M. Westerhausen, M. Hartmann, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 359. (b) M. Westerhausen, M. Hartmann, G. Heckmann, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 541, 261. (c) M. Westerhausen, M. Hartmann, N. Makropoulos, B. Wieneke, W. Schwarz, D. Stalke, *Z. Naturforsch.* **1998**, 53b, 117.
- [113] (a) M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Naturforsch.* **1992**, 47b, 453.
(b) M. Westerhausen, H.-D. Hausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 615, 27.
(c) M. Westerhausen, H.-D. Hausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 618, 121. (d) M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1455.
- [114] M. Westerhausen, M.H. Digeser, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1237.
- [115] (a) M. Westerhausen, M.H. Digeser, H. Nöth, T. Seifert, A. Pfitzner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6722. (b) M. Westerhausen, M. H. Digeser, H. Nöth, W. Ponikwar, T. Seifert, K. Polborn, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3207.
- [116] M. Westerhausen, C. Birg, H. Nöth, J. Knizek, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2209.
- [117] (a) S. Chadwick, U. Englich, B. Noll, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4718. (b) G. Kräuter, S. K. Sunny, W. S. Rees, *Polyhedron* **1998**, 17, 391.
- [118] K. Ruhlandt-Senge, K. Davis, S. Dalal, U. Englich, M.O. Senge, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2587.
- [119] D.E. Gindelberger, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6293.
- [120] (a) G. Becker, K.W. Klinkhammer, W. Schwarz, M. Westerhausen, T. Hildenbrand, *Z. Naturforsch.* **1992**, 47b, 1225. (b) D.E. Gindelberger, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6242.
- [121] (a) M. Westerhausen, H.-D. Hausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 877. (b) M. Westerhausen, M. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 903.
(c) M. Westerhausen, R. Löw, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 513, 213.
- [122] K.F. Tesh, T.P. Hanusa, J.C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1584.

- [123] C.M. Thompson, *Dianion Chemistry in Organic Synthesis*; CRC Press: Boca Raton **1994**.
- [124] F. Bickelhaupt, in *Grignard Reagents: New Developments*, H.G. Richey Ed., Wiley and Sons: Chichester **2000**, 367.
- [125] M. Hogenbirk, G. Schat, O.S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7302.
- [126] T. Hascall, K. Ruhlandt-Senge, P.P. Power, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 350; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 356.
- [127] W.J. Grigsby, T. Hascall, J.J. Ellison, M.M. Olmstead, P.P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3254.
- [128] T. Hascall, M.M. Olmstead, P.P. Power, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1000.
- [129] M. Driess, S. Rell, H. Pritzkow, R. Janoschek, *Chem. Commun.* **1996**, 305.
- [130] M. Driess, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 1017 und dort zitierte Literatur.
- [131] A. Eichhöfer, D. Fenske, O. Fuhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 762.
- [132] C.v. Hänisch, D. Fenske, M. Kattannek, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2900; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2736.
- [133] M. Driess, S. Martin, K. Merz, V. Pintchouk, H. Pritzkow, H. Grützmacher, M. Kaupp, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1982; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1894.
- [134] M. Westerhausen, N. Makropoulos, H. Piotrowski, M. Warchhold, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *614-615*, 70.
- [135] M. Driess, S. Kuntz, K. Merz, H. Protzkow, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1628.
- [136] (a) M. Veith, M.-L. Sommer, D. Jäger, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2581. (b) M. Veith, O. Recktenwald, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 1054. Siehe auch: (c) M. Veith, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1. (d) M. Veith, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 3. (e) M. Veith, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *31*, 269.
- [137] M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, J. Knizek, H. Nöth, A. Pfitzner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2215.
- [138] G.W. Rabe, S. Kheradmandan, L.M. Liable-Sands, I.A. Guzei, A.L. Rheingold, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1495; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1404; siehe auch: J. D. Smith, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2071.

- [139] U. Englisch, K. Hassler, K. Ruhlandt-Senge, F. Uhlig, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3532.
- [140] S. Schulz, A. Voigt, H.W. Roesky, L. Häming, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **1996**, *15*, 5252.
- [141] (a) M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, J. Knizek, H. Nöth, A. Pfitzner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2215. (b) M. Westerhausen, M.H. Digeser, M. Krofta, N. Wiberg, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 743. (c) M. Westerhausen, C. Birg, M. Krofta, P. Mayer, T. Seifert, H. Nöth, A. Pfitzner, T. Nilges, H.-J. Deiseroth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1073. (d) M. Westerhausen, M. Krofta, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2307. (e) M. Westerhausen, M. Krofta, P. Mayer, M. Warchhold, H. Nöth, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4721. (f) M. Westerhausen, C. Birg, H. Piotrowski, T. Habereeder, M. Suter, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, im Druck.
- [142] W.-W. du Mont, H.-J. Kroth, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 832.
- [143] S.C. Goel, M.Y. Chiang, D.J. Rauscher, W.E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 160.
- [144] M. Westerhausen, M.M. Enzelberger, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, 83.
- [145] A.H. Cowley, D.M. Giolando, R.A. Jones, C.M. Nunn, J.M. Power, W.-W. du Mont, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1317.
- [146] M. Driess, R. Janoschek, H. Pritzkow, S. Rell, U. Winkler, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1746; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1614.
- [147] (a) M. Veith, G. Schlemmer, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2141. (b) M. Veith, M. Grosser, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37B*, 1375. (c) M. Veith, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1. (d) M. Veith, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 3. (e) M. Veith, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *31*, 269. (f) H. Chen, R.A. Bartlett, H.V.R. Dias, M.M. Olmstead, P.P. Power, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3390. (g) R.E. Allan, M.A. Beswick, A.J. Edwards, M.A. Paver, M.-A. Rennie, P.R. Raithby, D.S. Wright, *J. Chem Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1991. (h) R.E. Allan, M.A. Beswick, M.K. Davies, P.R. Raithby, A. Steiner, D.S. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 71. (i) M. Veith, M. Opsölder, M. Zimmer, V. Huch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1143.
- [148] F. Benevelli, E.L. Doyle, E.A. Harron, N. Feeder, E.A. Quadrelli, D. Saez, D.S. Wright, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1561.

- [149] (a) D.H. Harris, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 895. (b) M.J.S. Gynane, D.H. Harris, M.F. Lappert, P.P. Power, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2004. (c) A. Schäfer, M. Weidenbruch in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry* (Herrmann/Brauer), Bd. 2, Thieme: Stuttgart, **1996**, 280.
- [150] (a) S.V. Lindeman, V.E. Shklover, Y.T. Struchkov, L.M. Mitina, *Zh. Strukt. Khim* **1984**, 25, 180. (b) J.H. Forsberg, V.T. Spaziano, S.P. Klump, K.M. Sanders, *J. Heterocycl. Chem.* **1988**, 25, 767. (c) D.R. Armstrong, K.W. Henderson, M. MacGregor, R.E. Mulvey, M.J. Ross, W. Clegg, P.A. O'Neil, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 486, 79. (d) W.M. Zhang, L. Zhang, S.J. Liao, Y. Xu, D.R. Yu, *Chin. Chem. Lett.* **1995**, 6, 839. (e) M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Naturforsch.* **1998**, 53b, 625. (f) X. Zhou, M.K. Tse, D.-D. Wu, T.C.W. Mak, K.S. Chan, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 598, 80. (g) F. Xu, J.-H. Sun, H.-B. Yan, Qi. Shen, *Synth. Commun.* **2000**, 30, 1017.
- [151] (a) A. Usanmaz, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1979**, B35(5), 1117. (b) V. Carelli, F. Liberatore, F.M. Moracci, S. Tortorella, I. Carelli, A. Achille, *Synth. Commun.* **1985**, 15, 249. (c) A. Flamini, A.M. Giuliani, N. Poli, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 2169. (d) Y. Nambu, T. Endo, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 1932. (e) J.. Tang, J.G. Verkade, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 934. (f) J. Tang, T. Mohan, J.G. Verkade, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 4931. (g) X. Liu, Y. Bai, J.G. Verkade, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 582, 16. (h) S.R. Foley, G.P.A. Glenn, D.S. Richeson, *Organometallics* **1999**, 18, 4700.
- [152] G. Portalone, A. Domenicano, G. Schultz, I.G. Hargittai, *J. Mol. Struct.* **1987**, 160, 97.
- [153] (a) D.C. Bradley, M.B. Hursthouse, A.A. Ibrahim, K.M. Abdul Malik, M. Motevalli, R. Mösele, H. Powell, J.D. Runnacles, A.C. Sullivan, *Polyhedron* **1990**, 9, 2959. (b) P.R. Markies, O.S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 147. (c) C.E. Holloway, M. Melnik, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 465, 1. (d) F. Bickelhaupt, in Richey, H.G. (ed.): *Grignard Reagents: New Developments*, Wiley and Sons: Chichester **2000**, 299.
- [154] A.D. Frankland, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4151.

- [155] (a) M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 618, 131. (b) M.A. Putzer, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 539.
- [156] M. Westerhausen, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1585; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1493.
- [157] R.E. Allan, M.A. Beswick, N.L. Cromhout, M.A. Paver, P.R. Raithby, A. Steiner, M. Trevithick, D.S. Wright, *Chem. Commun.* **1996**, 1501.
- [158] (a) M. Westerhausen, H.-D. Hausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 877. (b) M. Westerhausen, M. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 903. (c) M. Westerhausen, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 463, 51. (d) M. Westerhausen, M. Hartmann, W. Schwarz, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2421. (e) M. Westerhausen, G. Lang, W. Schwarz, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1035.
- [159] T.P. Hanusa, *Polyhedron* **1990**, 9, 1345.
- [160] (a) K.W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **1993**, 619, 1777. (b) K.W. Klinkhammer, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1418.
- [161] P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, G.A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 554.
- [162] M. Westerhausen, M. Hartmann, W. Schwarz, *Inorg. Chem. Acta* **1998**, 269, 91.
- [163] (a) J.S. Ghotra, M.B. Hursthouse, A.J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 669. (b) T. Fjeldberg, R.A. Andersen, *J. Mol. Struct.* **1985**, 128, 49. (c) M. Westerhausen, M. Hartmann, A. Pfitzner, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 837.
- [164] (a) G.M. Sheldrick, W.S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 2279. (b) M.F. Lappert, J.B. Pedley, G.J. Sharp, D.C. Bradley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1737. (c) P.G. Eller, D.C. Bradley, M.B. Hursthouse, D.W. Meek, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, 24, 1. (d) R. Allmann, W. Henke, P. Krommes, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 162, 283. (e) M.A. Petrie, K. Ruhlandt-Senge, H. Hope, P.P. Power, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, 130, 851. (f) P.J. Brothers, R.J. Wehmschulte, M.M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, S.R. Parkin, P.P. Power, *Organometallics* **1994**, 13, 2792, 3374. (g) S. Kühner, R. Kuhnle, H.-D. Hausen, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 25. (h) P. Fleurat-Lessard, F. Volatron, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1849.

- [165] T.J. Trentler, S.C. Goel, K.M. Hickmann, A.M. Viano, M.Y. Chiang, A.M. Beatty, P.C. Gibbson, W.E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2172 und dort zitierte Literaturstellen.
- [166] N.W. Alcock, I.A. Degnan, M.G.H. Wallbridge, H.R. Powell, M. McPartlin, G.M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *361*, C33.
- [167] (a) T. Douglas, K.H. Theopold, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 594. (b) R.L. Wells, A.T. McPhail, M.F. Self, *Organometallics* **1992**, *11*, 221. (c) R.L. Wells, A.T. McPhail, L.J. Jones, M.F. Self, *Polyhedron* **1993**, *12*, 141. (d) R.L. Wells, A.T. McPhail, L.J. Jones, M.F. Self, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, 85. (e) R.L. Wells, A.T. McPhail, M.F. Self, *Organometallics* **1993**, *12*, 3363. (f) L.K. Krannich, C.L. Watkins, S.J. Schauer, C.H. Lake, *Organometallics* **1996**, *15*, 3980. (g) R.D. Culp, A.H. Cowley, A. Decken, R.A. Jones, M.R. Bond, L.M. Mokry, C.J. Carrano, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5165. (h) T.J. Trentler, S.C. Goel, K.M. Hickmann, A.M. Viano, M.Y. Chiang, A.M. Beatty, P.C. Gibbson, W.E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2172. (i) S.T. Barry, S. Belhumeur, D.S. Richeson, *Organometallics* **1997**, *16*, 3588. (j) A. Schaller, H.-D. Hausen, W. Schwarz, G. Heckmann, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1047.
- [168] (a) M.A. Banks, O.T. Beachley Jun., L.A. Buttrey, M.R. Churchill, J.C. Fetting, *Organometallics* **1991**, *10*, 1901. (b) J.A. Burns, M.D.B. Dillingham, J.B. Hill, K.D. Gripper, W.T. Pennington, G.H. Robinson, *Organometallics* **1994**, *13*, 1514. (c) O.T. Beachley Jun., J.D. Maloney, M.A. Banks, R.D. Rogers, *Organometallics* **1995**, *14*, 3448. (d) B. Werner, B. Neumüller, *Organometallics* **1996**, *15*, 4258. (e) T.J. Trentler, S.C. Goel, K.M. Hickmann, A.M. Viano, M.Y. Chiang, A.M. Beatty, P.C. Gibbson, W.E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2172. (f) M.L. Cole, D.E. Hibbs, C. Jones, N.A. Smithies, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 545.
- [169] (a) D.A. Atwood, A.H. Cowley, R.A. Jones, M.A. Mardones, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, C1. (b) U. App, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1731. (c) B. Werner, B. Neumüller, *Organometallics* **1996**, *15*, 4258.

- [170] (a) A.A. Guzelian, J.E.B. Katari, A.V. Kadavanich, U. Banin, K. Hamad, E. Juban, A.P. Alivisatos, R.H. Wolters, C.C. Arnold, J.R. Heath, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7212. (b) O.I. Micic, C.J. Curtis, K.M. Jones, J.R. Sprague, A.J. Nozik, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4966. (c) O.I. Micic, J.R. Sprague, C.J. Curtis, K.M. Jones, J.L. Machol, A.J. Nozik, H. Giessen, B. Fluegel, G. Mohs, N. Peyghambrian, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7754.
- [171] (a) A.P. Alivisatos, *MRS Bull.* **1998**, *23(2)*, 18. (b) A.J. Nozik, O.I. Micic, *MRS Bull.* **1998**, *23(2)*, 24.
- [172] S.C. Goel, M.A. Matchett, D. Cha, M.Y. Chiang, W.E. Buhro, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1993**, *76*, 549.
- [173] (a) N.W. Alcock, I.A. Degnan, M.G.H. Wallbridge, H.R. Powell, M. McPartlin, G.M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *361*, C33. (b) R.L. Wells, A.T. McPhail, M.F. Self, *Organometallics* **1993**, *12*, 3363. (c) D.A. Atwood, A.H. Cowley, R.A. Jones, M.A. Mardones, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, C1. (d) B. Werner, B. Neumüller, *Organometallics* **1996**, *15*, 4258.
- [174] C.J. Carrano, A.H. Cowley, D.M. Giolando, R.A. Jones, C.M. Nunn, J.M. Power, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2709.
- [175] M. Westerhausen, S. Weinrich, H. Piotrowski, *Z. Naturforsch.* **2001**, *56b*, im Druck.
- [176] H. Bürger, J. Cichon, U. Goetze, U. Wannagat, H.J. Wismar, *J. Organometal. Chem.* **1971**, *33*, 1.
- [177] D. F. Shriver, *Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, McGraw-Hill, New York, **1969**.
- [178] D. Perrin, W. Amarego, R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd Ed., Pergamon Press, New York, **1981**.
- [179] Autorenkollektiv, *Organikum*, 15. Aufl. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1984**.
- [180] (a) K. Schäfer, G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *428*, 222. (b) M. Baudler, K. Glinka, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 228.
- [181] Programmsystem SHELXTL-PLUS 4.0 Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison / Wisconsin (USA) **1989**.

-
- [182] A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna: SIR-97: a new tool for crystal structure determination and refinement; *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115.
- [183] G.M. Sheldrick, Programmsystem SHELXL-93 / SHELXL-97, Göttingen **1993** / **1997**.
- [184] D.T. Cromer, J.B. Mann, *Acta Cryst. A* **1968**, 24, 321.
- [185] R.F. Stewart, E.R. Davidson, W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 3175.
- [186] K. Brandenburg, M. Berndt, Programmsystem Diamond Version 2.1c, Crystal Impact GbR, Bonn **1996-1999**.
- [187] T. Hahn (Ed.), *International Tables for Crystallography, Vol. A, Space Group Symmetry*, 2nd Ed., D. Reidel, Dordrecht, 1984.
- [188] Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, U.K. [Fax: (internat.) +44 (0) 12 23/33 60 33; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk].
- [189] Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen [Fax: (internat.) +49 (0) 72 47/80 86 66; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de].